

SÉRIE A, N° 3432

N° D'ORDRE :

4304

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUELINE RENOU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE LA
TEXTURE DES GELS DE SILICE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE..... *Président.*

BÉNARD..... } *Examineurs.*

BRUSSET..... }

LAVAL

IMPRIMERIE BARNEOUD S. A.

1960

SÉRIE A, N° 3432

N° D'ORDRE :

4304

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUELINE RENOU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE LA
TEXTURE DES GELS DE SILICE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE..... *Président.*

BÉNARD. } *Examineurs.*

BRUSSET..... }

LAVAL

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A.

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CEVILLIER	T	Macropaléontologie.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
BOULGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie générale.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	HOCART	T	Minéralogie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (option) (Orsay).
MONNIER	T	Physiologie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOCQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des solides.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calcul des prob. et physique math.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAYARD	T	Aviation.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
EPHROSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).	RUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
LUCAS	T	Recherches physiques.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAE	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expériment. des fluides.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	DESTIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
QUENY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLUEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EBRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} GAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
TRELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
GRIVET	T	Radioélectricité.	PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	E. ROCH	T	Géologie.

PROFESSEURS (*Suite*)

SCHATZMANN.		Astrophysique.	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	TONNELAT	Biologie physico-chimique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	VILLE	T Économétrie.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	WILLEMART	Chimie (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	FREYMAN	T Physique générale.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	GUINOCHET	T Biologie végétale (Orsay).
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	M ^{lle} JOSIEN	T Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BRUSSET		Chimie minérale.	ARNOULT	T Electronique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} CBAIX		Chimie biologique.	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY ..		Biologie végétale (P.C.B.).	DENY	T Mathématiques (M.G.P.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	G. LUCAS	T Géologie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	ALLARD	Chimie physique.
M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathématiques.	BERTHELOT	Physique nucléaire et radioactivité.
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BRICARD	Météorologie et physique de l'atmosphère.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psycho-physiologie.
COTTE	T	Physique (Orsay).	FRIEPEL	Physique des solides.
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.	M. JULIA	Étude des molécules organiques complexes.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	LENDER	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
André MICHEL ...	T	Chimie (S.P.C.N.).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
OLMER	T	Énergétique générale.	M ^{lle} QUINTIN	Électrochimie.
ROUAULT	T	Physique générale.	MONOT	T Chimie du métabolisme.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	L'ENOIT	T Physiologie animale.
BARCHEWITZ ..		Chimie physique.	DE FOSSEL	T Analyse numérique.
BROSSEL		Physique atomique.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BUSEN		Physiologie comparée.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).		
CASTAING		Physique générale.		
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.		
MOYSE		Physiol. vég. (Orsay).		
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).		
POSSOMPES		Zoologie.		
PULLMANN		Chimie théorique.		

Secrétaire Général CH. MONIER.

Je prie M. le Professeur P. Laffitte de bien vouloir trouver ici l'assurance des sentiments de profonde gratitude que j'éprouve à son égard. Grâce au bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné, j'ai connu la voie à suivre, j'ai pu travailler dans son laboratoire et je lui en exprime mes respectueux remerciements.

Je remercie M. le Professeur J. Bénard et M. le Professeur H. Brusset de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membres de mon Jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. le Professeur M. Prettre d'avoir bien voulu me parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

C'est sous la direction de M. B. Imelik, Maître de Recherches au C. N. R. S., que le présent travail a été effectué. C'est lui qui n'a cessé de me guider et de me conseiller utilement. Je lui en suis infiniment reconnaissante et l'assure de mon entier dévouement.

Je remercie sincèrement Mme J. Rossetti, Chargée de Recherches au C. N. R. S., de l'aide efficace qu'elle m'a toujours si aimablement apportée.

Je remercie enfin tous mes camarades ainsi que le personnel du laboratoire pour les marques de sympathie qu'ils m'ont témoignées.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE LA TEXTURE DES GELS DE SILICE

Par JACQUELINE RENOU

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Technique expérimentale d'étude de la texture des gels de silice.

Matières premières utilisées.

CHAPITRE PREMIER. — Action des impuretés.

CHAPITRE II. — Action de la compression.

CHAPITRE III. — Action de la température.

CHAPITRE IV. — Etude des isothermes irrégulières.

CHAPITRE V. — Conclusions générales.

INTRODUCTION

Les nombreuses utilisations des gels de silice nécessitent la connaissance aussi précise que possible de leurs caractéristiques physiques et chimiques. Or, les gels de silice étant employés sous différentes formes et dans des conditions variées, il est intéressant de connaître et de prévoir leur comportement dans chaque cas particulier; ce qui revient à étudier les évolutions possibles de la structure de ces gels et aussi de leur texture, c'est-à-dire de l'organisation des particules et des pores dans le grain de matière.

Les gels de silice étant souvent utilisés à haute température, il n'est pas étonnant de trouver mentionnés dans la littérature certains résultats relatifs au frittage des gels. Contrairement à ce que l'on a l'habitude de constater pour la plupart des solides pulvérulents, un

xérogel de silice fritte de façon caractéristique : le volume total des pores ainsi que la surface spécifique décroissent, mais le rayon moyen des pores ainsi que la forme de l'isotherme d'adsorption d'azote restent pratiquement constants. C'est ce qu'ont montré de nombreux auteurs tels que J. Bastick (1), M. Malanchuk et B. Stuart (2), Goodman et Gregg (3).

J. Gallard-Hasid, H. James et B. Imelik (4) ont observé que le frittage d'un gel de silice dépend des conditions dans lesquelles on travaille : la température, la durée et le mode de chauffage exercent une grande influence. Ainsi un gel microporeux ayant une surface de $670 \text{ m}^2/\text{g}$, chauffé sous vide à 950°C , ne possède plus que $4 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface, tandis que le même gel chauffé à l'air a encore une surface de $220 \text{ m}^2/\text{g}$. Si le gel subit des refroidissements successifs au cours du chauffage, il fritte plus vite que si le chauffage est ininterrompu (au bout de 500 heures, la surface est de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ s'il y a eu trempes contre $140 \text{ mg}^2/\text{g}$ sans phénomène de trempe). Enfin, un gel chauffé directement à 900°C sous vide n'aura plus que $10 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface, alors que si ce même gel a été prétraité, c'est-à-dire préchauffé à 800°C , il aura encore à 900°C une surface de $110 \text{ m}^2/\text{g}$.

J. H. de Boer et J. M. Vleeskens (5) ont observé de même que l'abaissement de la surface d'un gel de silice était proportionnel à la durée de chauffage, ce phénomène étant sensible surtout aux hautes températures, à partir de 700°C . Ces auteurs indiquent également l'importance des conditions de chauffage sur le frittage et ils ont étudié tout particulièrement l'action combinée de l'eau et de la chaleur. Considérant un xérogel de silice de surface $530 \text{ m}^2/\text{g}$ et dont le rayon moyen des pores est de $35 \text{ \AA}$ environ, de Boer et Vleeskens constatent que ce gel, chauffé à 890°C , perd au bout de 72 heures 25 p. 100 de sa surface et 35 p. 100 de son volume poreux, tandis que par chauffage coupé de deux réhydratations, il perd 44 p. 100 de sa surface et 56 p. 100 de son volume poreux. Dans les deux cas, le rapport $r = 2V/S$ donnant le rayon moyen des pores reste sensiblement inchangé et voisin de $35 \text{ \AA}$. Mais si ce même gel est soumis à un traitement hydrothermique, soit chauffé en milieu aqueux pendant 6 heures à 230°C seulement, on observe alors une perte de 85 p. 100 de sa surface tandis que le volume poreux n'est diminué que de 5 p. 100 ; c'est un effondrement complet de la texture avec un agrandissement des pores jusqu'à des valeurs supérieures à $200 \text{ \AA}$. En outre, ce gel, s'il est ultérieurement chauffé sous atmosphère sèche, reste quasiment stable.

Le frittage est généralement expliqué par une soudure des particules élémentaires entre elles, accompagnée d'une élimination des groupements OH existant dans le gel (cette soudure à chaque instant met obligatoirement en jeu un nombre élevé de particules puisque le rayon moyen des pores reste inchangé). Dans le cas du traitement hydro-

thermique, de Boer et Vleeskens expliquent l'effondrement de la texture du gel en considérant qu'à 230° C il y a dissolution de la silice dans l'eau, la dissolution des petites particules intervenant en premier, ce qui provoque donc un abaissement de la surface; il y a alors peu de changement du volume poreux car la température n'est pas suffisamment élevée pour provoquer un réarrangement des particules; de plus ce gel est stable au chauffage du fait que les particules restantes sont plus grosses.

Les gels de silice se présentent le plus communément sous forme de poudres peu commodes à employer; aussi préfère-t-on souvent les compresser et les utiliser sous forme de pastilles. Mais il semble logique qu'une telle action mécanique violente doive provoquer des altérations sensibles dans la texture.

Peu de travaux ont été effectués à ce sujet. Nous pouvons cependant signaler ceux de Freidlin et ses coll. (6) qui ont utilisé comme catalyseurs d'hydrolyse du chlorobenzène, deux gels de rayons moyens respectivement 10 à 50 Å. Pour ces deux gels, ces auteurs ont constaté un abaissement du volume poreux par compression; l'effet est nettement plus important dans le cas du gel à gros pores, ceux-ci étant plus fragiles, soit plus rapidement et plus facilement déformés que les petits pores.

Zwietering (7) et Kiselev (8) ont étudié des solides divisés beaucoup moins compacts, silice ou suie n'ayant pas de pores inférieurs à 500 Å de rayon. Par compression de ces poudres, ils ont constaté l'apparition de pores de rayon inférieur à 500 Å, mettant ainsi en évidence un rapprochement de particules. Il est intéressant de noter que la surface spécifique ne varie pas au cours de ces compressions.

Des observations faites en marge de certains travaux laissent prévoir l'importance de l'influence des impuretés et des cations adsorbés sur le comportement des gels de silice.

Ainsi, A. Frachon de Pradel et B. Imelik (9) en étudiant la décomposition de l'acide formique ont remarqué une activité catalytique différente pour des gels contenant des impuretés et les mêmes gels purifiés.

En étudiant la dévitrification des gels de silice, B. Imelik et Y. Carteret (10) ont remarqué des variations importantes de la température de cristallisation d'un même gel, d'une préparation à l'autre, la phase cristalline, qui est normalement de la cristobalite, présentant souvent des traces de quartz. Ils ont attribué ce phénomène à la présence d'impuretés dans le gel.

De leur côté, certains auteurs, tels Birks et Schulman (11) ou Bailey (12) ont abaissé la température de cristallisation de la silice par addition d'un minéralisateur.

De nombreuses études ont été faites quant à l'influence du liquide de rinçage de l'hydrogel au cours de la fabrication du gel de silice, sur le caractère de la structure poreuse du gel sec.

Ainsi, Neimark et Slinjakova (13) constatent qu'un rinçage acide entraîne la formation d'un gel de silice à petits pores et à grande surface spécifique, tandis qu'un rinçage alcalin provoque la formation d'un gel à plus gros pores et à surface spécifique plus faible (la surface peut être jusqu'à deux fois plus petite). La texture du gel se forme pendant le vieillissement et le séchage. Au cours de ce vieillissement il y a aggrégation des particules en grappes ou en chaînes par suite du départ d'eau aux dépens des groupements oxydrides de l'hydrogel. Pour Neimark et Slinjakova, la contraction du squelette du gel est d'autant plus forte que le squelette est plus élastique et les forces capillaires grandes : en présence d'ions qui bloquent les groupements OH, on obtient un gel à gros pores. Dans le cas d'un rinçage acide, il ne peut y avoir d'échanges d'ions ou de formation de silicate, le squelette est élastique, se prêtant facilement au rétrécissement, il en résulte la formation d'un gel à petits pores. Enfin, dans le cas de gels alcalins rincés avec des acides forts, on obtient un gel possédant à la fois des grands pores et une grande surface spécifique. Ces auteurs expliquent ce résultat en considérant que l'acide de rinçage provoque une coagulation secondaire avec le liquide intermicellaire, ce qui entraîne une augmentation de surface du gel : de plus l'acide concentré déshydrate partiellement les micelles, donc renforce le squelette du gel et par voie de conséquence entraîne l'existence de gros pores.

Vysotskiy et Schaal (14) ont également fait les mêmes observations. Pour eux, l'adsorption de métaux provoque la formation de gels de silice à plus gros pores, pour deux raisons : d'une part, à cause de la nouvelle solidité du squelette du gel, d'autre part, et surtout, à cause de l'affaiblissement du mouillage des micelles du liquide intermicellaire et de la diminution correspondante des grandeurs des forces capillaires. Ces auteurs ont constaté qu'il existe une liaison entre les chaleurs d'hydratation des ions et leur influence sur la structure. Plus la chaleur d'hydratation est petite, plus le gel obtenu est à gros pores et plus la surface est faible.

Cation	Chaleur d'hydratation cal g/S	S m ² /g	r Å
H ⁺	255	660	10
Ca ²⁺	174,5	470	15
Na ⁺	97	230	35
K ⁺	77	135	40

Si cependant les variations possibles de la texture des gels de silice au cours de leur formation ont été assez étudiées, peu de travaux paraissent avoir été effectués quant à l'influence des cations adsorbés sur un gel sec dont la texture est déjà bien établie.

Cependant Neimark et Slinjakova (15), ayant traité deux gels de porosités différentes avec des solutions de KOH 0,5 N indiquent des modifications importantes de la texture. Le premier gel, dont le rayon moyen des pores était de $7 \text{ \AA}$, possède après traitement des pores de rayon moyen $37 \text{ \AA}$, tandis que le second gel caractérisé par des pores de rayon moyen $37 \text{ \AA}$ possède après traitement des pores de $47 \text{ \AA}$.

Dans ce laboratoire, C. Mougey, J. François-Rossetti et B. Imelik (16) ont étudié systématiquement sur un gel microporeux les modifications que peut apporter à sa texture l'adsorption de cations tels que K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} .

Après fixation des cations sur les gels, ces derniers étaient déshydratés à 150°C , 400°C sous vide ou à 150°C sous pression atmosphérique. Un résumé des résultats est consigné dans le tableau ci-après.

C. Mougey constate que le potassium et le calcium provoquent un élargissement des pores et une diminution de la surface spécifique, l'action du calcium étant cependant plus faible que celle du potassium. Ces actions sont plus importantes si le nombre d'ions adsorbés est plus grand, elles sont d'autre part renforcées par un chauffage à 400°C sous vide ou à 150°C sous pression atmosphérique.

Si l'action du sodium peut paraître moins cohérente, on observe cependant encore, en général, une diminution de la surface et un agrandissement des pores.

L'influence du fer est beaucoup plus faible que celle des autres cations. Ce n'est qu'à 400°C sous vide ou à 150°C sous pression atmosphérique que l'on observe une altération. Contrairement à ce que l'on constate avec les autres cations, il n'y a pas du tout effondrement de la texture, mais la surface spécifique est augmentée, il y a formation de petits pores.

S'inspirant de précédents travaux (10-11-12), C. Mougey (16) a étudié la dévitrification des gels ainsi chargés de cations. Cet auteur a observé, d'une part, un abaissement notable de la température de cristallisation (de 1200°C jusqu'à 850°C) et, a observé, d'autre part, que la nature de la phase cristalline obtenue dépendait du cation adsorbé. Le gel chargé de fer cristallise sous forme de cristobalite, le gel chargé de potassium ou de sodium cristallise sous forme de cristobalite accompagnée de traces de quartz, enfin le gel chargé de calcium cristallise sous forme de quartz présentant des traces de cristobalite.

Ces différents travaux montrent donc à quel point la texture des gels de silice peut évoluer et combien l'utilisation de ces gels pose d'importants problèmes relatifs à leur stabilité.

$$\begin{aligned} \text{GEL P : } S &= 690 \text{ m}^2/\text{g} \\ V_p &= 0,50 \text{ cm}^3 \\ \bar{r} &= 14,5 \text{ \AA} \end{aligned}$$

	Na ⁺			K ⁺			Ca ⁺⁺			Fe ⁺⁺⁺		
	Sm ² /g	V _p	r Å	S	V _p	r	S	V _p	r	S	V _p	r
0,20.10 ⁻³ ion g/g 150° C sous vide	609	0,49	16	608	0,47	15	685					
0,45.10 ⁻³ ion g/g 150° C sous vide	525	0,44	17	573	0,52	18	615	0,53	17			
1,50.10 ⁻³ ion g/g 150° C sous vide	379	0,35	19	390	0,41	21	487	0,46	19			
0,20.10 ⁻³ ion g/g 400° C sous vide	612	0,47	15,5	454	0,46	21	498	0,45	18	729	0,50	14
1,50.10 ⁻³ ion g/g 150° C sous pression atmosphérique	175	0,36	41	200	0,41	41	384	0,45	23,5	777	0,54	14

Nous avons donc été amenée à étudier plus systématiquement la stabilité de la texture des gels de silice en fonction des trois principaux facteurs pouvant la perturber :

- les impuretés ;
- la compression ;
- la température.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE D'ÉTUDE DE LA TEXTURE DES GELS DE SILICE

Des travaux antérieurs (17) ont montré que la méthode qui, actuellement, permet le mieux de connaître la texture d'un solide poreux est la méthode d'adsorption d'un gaz à sa température de liquéfaction. C'est donc cette méthode que nous avons utilisée ; le gaz employé ici est l'azote, dont la molécule compte parmi les plus petites, occupant une surface de 16,2 Å². Nous considérons comme connue la description de l'appareillage et de la manipulation, cette description ayant été faite en détails dans de précédents travaux (18).

Chaque échantillon considéré a été désorbé, soit à 150° C sous vide pour éliminer l'eau d'adsorption, soit chauffé à plus haute température ou dans des conditions différentes suivant le traitement pratiqué. Ensuite,

dans chaque cas, nous avons tracé la courbe isotherme d'adsorption-désorption d'azote à -195°C .

Nous avons calculé les surfaces spécifiques par la méthode dite de B. E. T. (Brunauer, Emmett et Teller) (19). En tenant compte du phénomène de condensation capillaire, l'équation de B. E. T. n'est applicable habituellement que pour des pressions relatives allant de 0,05 à 0,35. Pour les différents gels considérés, nous avons vérifié la validité de cette loi; dans le cas du gel P_M seulement, la loi ne se vérifie que pour des pressions relatives situées entre 0,05 et 0,18.

La branche de désorption de l'isotherme fournit des renseignements sur la taille et la répartition des pores du gel. Des travaux antérieurs (20) nous ont amenée à employer comme méthode de calcul convenant le mieux, la méthode de Pierce (21) en utilisant la multicouche proposée par Halsey (22) :

$$t_A = \frac{4}{3} \left(\frac{5}{\log_n \frac{p}{p_0}} \right)^{1/3}$$

Ces calculs permettent de construire les courbes de répartition des pores, d'une part, et la courbe cumulative des volumes poreux, d'autre part, en fonction du rayon des pores.

Toutefois, les surfaces calculées par cette méthode ne coïncident pas toujours avec celles déterminées expérimentalement par la méthode B. E. T. Si ces différences sont relativement aisées à expliquer dans le cas où la surface calculée est inférieure à la surface mesurée, ce désaccord devient à première vue moins compréhensible dans le cas où la surface calculée est supérieure à celle mesurée. En recherchant une explication à ces anomalies, nous avons été amenée à comparer ces résultats à ceux donnés par deux autres méthodes de calcul utilisant des multicouches différentes. Dans ce but, nous avons aussi employé la méthode originale de Pierce (21) et la méthode de Montarnal (23) avec multicouche de Halsey.

MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES

Nous avons considéré une gamme de gels de silice de textures différentes, qui représentent assez bien les textures types de ces solides. Nous allons donner ici leurs caractéristiques.

Deux des gels (P et P_M) sont préparés par la méthode préconisée par Plank (24), par action de l'acide chlorhydrique sur le silicate de sodium.

Le gel P est constitué de micropores (rayons compris entre 10 et

25 Å). Au cours de nos travaux, nous avons utilisé deux préparations différentes dont les surfaces sont respectivement 690 et 770 m²/g.

Le gel P_M ne diffère du gel P que par quelques précautions prises durant sa fabrication. La gelée de gel P est divisée en cubes que l'on conserve dans leur intégrité durant le lavage et le séchage. Cette précaution confère à l'échantillon P_M ainsi obtenu une microporosité encore plus fine que celle du gel P. Ici encore, nous avons au cours de nos travaux utilisé deux préparations différentes du gel P_M dont les surfaces sont respectivement 730 m²/g (gel P_M) et 660 m²/g (gel P_{0.6}).

Le gel B est précipité par action de l'acide sulfurique sur le silicate de sodium, puis lavé à l'eau ordinaire. C'est ce que l'on pourrait appeler un gel de porosité moyenne (rayons compris entre 25 et 40 Å). Sa surface spécifique est de 325 m²/g.

Les trois autres gels considérés A, E, F sont préparés par la méthode dite au formol (action du formol sur le silicate de sodium).

Le gel A a été rincé lors de sa préparation avec une solution à pH 10,6. Ses pores sont nettement plus grands (rayons compris entre 70 et 100 Å). Sa surface spécifique est de 145 m²/g.

Le gel E a été rincé à pH 5,6. C'est un aérogel dont le rayon moyen des pores est compris entre 300 et 500 Å. Sa surface spécifique est de 90 m²/g.

Enfin, le gel F est un aérogel constitué de pores encore plus grands, de rayons supérieurs à 500 Å (ceux-ci ne sont pas décelables sur les courbes d'adsorption-désorption d'azote où l'on ne peut plus mettre en évidence de domaine d'hystérésis). Sa surface est de 290 m²/g.

Nous avons étudié de plus à titre comparatif un verre microporeux. Le verre microporeux utilisé ici est de provenance industrielle (verre Vycor n° 7930 RPE). Il est caractérisé par une surface de 100 m²/g et des pores de rayon moyen de 30 Å. Ce verre microporeux est préparé par ébullition dans l'acide chlorhydrique d'une masse de verre compact. Ce traitement a pour but d'éliminer l'acide borique. Le départ de B₂O₃ entraîne la formation de trous dans cette masse vitreuse qui conserve cependant dans sa partie solide un réseau réticulaire continu, ce qui lui confère probablement une texture assez bien définie. C'est pour cette raison que nous avons choisi le verre microporeux comme corps de référence pour étudier la stabilité de la texture des gels de silice.

CHAPITRE PREMIER

Influence des impuretés.

C. Mougey, J. François-Rossetti, B. Imelik (16) ont étudié les modifications de texture provoquées par la fixation du sodium, du potassium, du calcium et du fer sur le gel P. Nous avons prolongé cette étude en effectuant des essais complémentaires sur l'influence de quelques cations di- ou trivalents tels que bore, magnésium, aluminium, sur ce même gel.

Nous avons, d'autre part, étudié l'influence de l'adsorption de cations sur la texture du verre microporeux, choisi comme corps de référence.

L'ensemble de ces travaux ayant montré que des cations fixés sur un gel provoquaient un élargissement des pores, une hypothèse a été émise quant à la possibilité d'un effondrement des parois des cavités du gel (cet effondrement pouvant d'ailleurs avoir lieu, soit entre deux particules, soit entre deux pores). Dans les deux cas, il s'agirait d'un frittage occasionné par la fixation d'un cation ; cette fixation entraînerait ainsi une certaine mobilité de la paroi et par conséquent la fusion de deux particules ou de deux cavités. Il était donc intéressant d'étudier à titre comparatif l'action d'un agent pouvant dissoudre des parois de silice afin d'établir un parallèle avec l'action des cations.

Nous avons donc à cet effet entrepris d'étudier l'action de l'acide fluorhydrique sur trois types différents de gels P, B' et P' et parallèlement sur le verre microporeux.

Il nous a paru, d'autre part, intéressant d'étudier la stabilité des gels ainsi traités et de comparer l'action de l'acide fluorhydrique à l'action d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique.

Enfin, connaissant l'influence exercée par le sodium, d'une part, et par l'acide fluorhydrique, d'autre part, nous avons observé l'action combinée des deux, sous forme d'un sel tel que le fluorure de sodium sur le gel Plank.

Nous pouvons donc établir ainsi le plan de ce chapitre relatif à l'influence des impuretés sur la texture des gels de silice :

1. Action des cations :
 - sur le gel P ;
 - sur le verre microporeux.
2. Action de l'acide fluorhydrique.

3. Stabilité des gels traités à l'acide fluorhydrique. Comparaison avec les gels traités à l'acide chlorhydrique.

4. Action du fluorure de sodium.

5. Conclusions.

1. — Action des cations sur le gel P.

Le bore, le magnésium, l'aluminium sont des cations qui sont susceptibles de se trouver à l'état d'impuretés dans les gels de silice. Nous avons donc étudié leur influence sur la texture du gel P en les fixant à des concentrations suffisamment élevées pour avoir une altération notable. Pour cela, nous avons laissé le gel en contact pendant un temps déterminé avec des solutions soit d'acide borique, soit de chlorure de magnésium, soit de nitrate d'aluminium.

Action de B^{+++} . — Les solutions d'acide borique ont été dosées avant et après l'immersion du gel. Par addition de glycérine, l'acide borique forme un complexe acide fort, qui peut alors facilement être dosé volumétriquement par la soude en présence de phtaléine.

Le bore n'agit qu'assez faiblement sur le gel. Pour observer une action appréciable, il nous a fallu adsorber jusqu'à 8.10^{-3} ion g/g de bore.

TABLEAU I

		Sm^2/g	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.
Gel P (fig 1 a, 1 b).		690	325	14,6	60 % de 10 à 20 Å 37,8 % de 20 à 40 Å 2,2 % > 40 Å	590	326
8.10^{-3} ion g/g B^{+++}	150° C sous vide	655	290	13,7	59 % de 10 à 20 Å 37,7 % de 20 à 40 Å 3,3 % > 40 Å	573	305
	400° C sous vide	625	275	13,6	58 % de 10 à 20 Å 38,8 % de 20 à 40 Å 3,2 % > 40 Å	536	286
	150° C sous pression atmosphérique	840	380	14	61,6 % de 10 à 20 Å 33,5 % de 20 à 40 Å 4,9 % > 40 Å	730	378
	400° C sous pression atmosphérique	805	370	14,2	54,0 % de 10 à 20 Å 42,4 % de 20 à 40 Å 3,6 % > 40 Å	706	391

Le tableau I nous montre que, à 150° C, la modification est opposée suivant que le gel est chauffé sous vide ou à pression atmosphérique, l'action étant d'ailleurs plus violente dans ce dernier cas. En effet, sous vide, la surface est abaissée de 690 à 655 m²/g, le volume poreux diminue également; au contraire, sous pression atmosphérique, la sur-

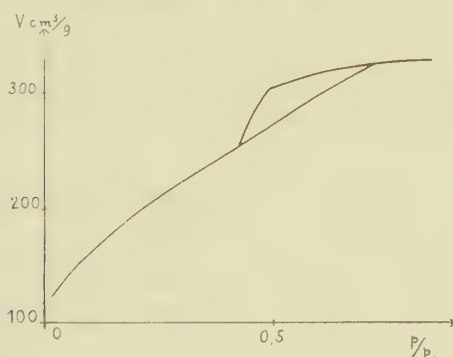


Fig. 1 a. — Gel P. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 195° C.

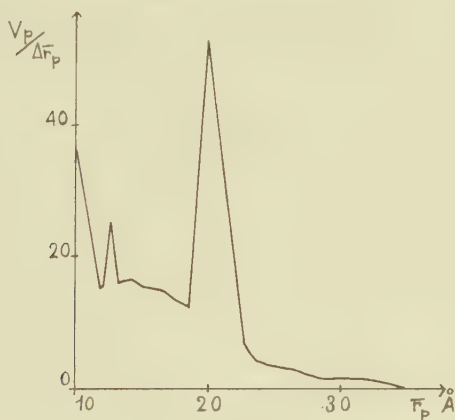


Fig. 1 b. — Gel P. Courbe de distribution des pores.

face est augmentée jusqu'à 840 m²/g, le volume poreux étant également augmenté.

Si l'on porte ces échantillons à 400° C, soit sous vide, soit sous pression atmosphérique, dans les deux cas on observe un léger frittage.

Mais de toutes façons, la forme de l'isotherme du gel chargé de B+++ reste inchangée par rapport à celle du gel initial (fig. 1a), la courbe de répartition des pores n'est pas modifiée non plus (fig. 1b).

Action de Mg^{++} . — Nous avons fixé du magnésium sur le gel P en laissant ce dernier en contact avec des solutions Cl_2Mg . Pour obtenir une action notable, il nous a fallu observer des temps de contact allant jusqu'à 18 heures (alors que C. Mougey obtenait de fortes adsorptions d'alcalins au bout de 45 minutes). En essayant de doser les solutions avant et après traitement, nous avons constaté que ces solutions s'enrichissaient au lieu de s'appauvrir en magnésium, le gel adsorbant donc plus d'eau que de magnésium. Il nous a donc fallu doser directement le magnésium dans le gel, ce qui a été réalisé par complexométrie. Ces dosages ont été effectués par M. Blanquet, Ingénieur I. C. P.

Comme dans le cas du bore, il nous apparaît que la forme de l'isotherme donc la répartition des pores ne sont pas sensiblement modifiées par rapport au gel initial.

Cependant l'influence de ce cation est différente de celle du précédent. En effet, ici, que nous chauffions sous vide ou sous pression atmosphérique, la surface et le volume poreux sont toujours augmentés (tableau II). Cette action est beaucoup plus importante sous vide ($S = 845 \text{ m}^2/\text{g}$) que sous pression atmosphérique ($S = 758 \text{ m}^2/\text{g}$). Enfin, si les échantillons sont portés à 400°C , soit sous vide, soit sous pression atmosphérique, le phénomène est encore renforcé, il y a une nouvelle augmentation de la surface et du volume poreux (autre différence avec le bore qui provoque un frittage par augmentation de température).

TABLEAU II

		$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$
Gel P		690	325	14,6 Å
$0,37 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Mg^{++}	150°C sous vide	693		
	400°C sous vide	718		
$0,87 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Mg^{++}	150°C sous vide	845	385	14,1 Å
	400°C sous vide	920	410	13,8 Å
	150°C sous p. atm.	758	345	14,1 Å
	400°C sous p. atm.	810	365	14 Å

Action de Al^{+++} . — Ici encore en traitant le gel avec des solutions de nitrate d'aluminium et en dosant ces solutions, nous avons constaté que le gel adsorbait plus d'eau que de cation. Mais d'autre part, si l'aluminium paraît provoquer des altérations notables de la texture, celles-ci ne se sont pas révélées reproductibles.

En effet, comme on peut le constater dans le tableau III, pour des échantillons traités dans les mêmes conditions, les surfaces spécifiques sont tantôt augmentées, tantôt abaissées suivant le cas. Le tracé des courbes isothermes nous a cependant montré que la forme de l'isotherme et la distribution des pores restaient inchangées.

TABLEAU III

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
150° C sous vide	S = 634 m ² /g	925	770	692
400° C sous vide	897		870	775
150° C sous p. atm. Étuve Ampoule	855	710	605	1 120
400° C sous p. atm.	825		540	1 550

Nous avons, d'autre part, remarqué au cours de cette étude l'influence des conditions de désorption du gel pendant le chauffage sur la valeur obtenue pour la surface spécifique. Tous les gels qui ont été chauffés à 150° C sous pression atmosphérique, l'ont été dans une étuve ; dans ce cas, les produits dégazés pouvaient s'échapper librement et sans contrainte. Un échantillon de gel P chargé de Al⁺⁺⁺ nous a ainsi donné une surface de 790 m²/g. Or, en chauffant le même gel à 150° C dans une ampoule ouverte à l'air libre, nous avons obtenu une surface de 1 120 m²/g ; dans ces conditions le gel désorbe à travers un capillaire de 3 ou 4 mm de diamètre et l'échantillon se trouve par suite maintenu dans une atmosphère sursaturée de vapeur d'eau. C'est sans doute une action combinée de l'eau et du cation que l'on observe alors.

Action des cations sur le verre microporeux.

Si nous excluons l'aluminium dont les résultats sont trop incertains, nous constatons que, parmi les cations envisagés, ce sont le sodium, le potassium et le calcium qui ont le plus d'influence sur la texture du gel P.

Nous avons donc étudié à titre comparatif l'influence de ces trois cations sur le verre microporeux (fig. 2a, 3a).

Nous avons traité le verre microporeux de façon analogue au gel P, avec des solutions de soude, de potasse et de chaux. Ces solutions ont

été dosées volumétriquement avant et après le passage du verre microporeux.

Tous les échantillons ont d'abord été chauffés à 150° C sous vide. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

	Sm^2/g	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.	Courbes
Verre microporeux	100	115	35,6	89,3 % de 20 à 40 Å 11,5 % de 40 à 60 Å 24,7 % de 60 à 100 Å	113	118	Fig. 2 a, 3 a
$0,94 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+	108	148	42,5	59,2 % de 20 à 40 Å 35,3 % de 40 à 60 Å 5,5 % de 60 à 100 Å	130	183	Fig. 2 b
$1,50 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+	105	175	51,6	13,2 % de 20 à 40 Å 57,3 % de 40 à 60 Å 29,5 % de 60 à 100 Å	133	204	
$0,66 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	95	125	40,8				
$1,05 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	111	188	52,5	9,3 % de 20 à 40 Å 54,9 % de 40 à 60 Å 35,8 % de 60 à 100 Å	128	212	Fig. 2 c, 3 c
Échantillon S_1	105	240	70,8	0 % de 20 à 40 Å 32,6 % de 40 à 60 Å 67,4 % de 60 à 100 Å	138	275	Fig. 2 d, 3 d
Échantillon S_1 vieilli d'un an	75	270	111,6	4,1 % de 60 à 80 Å 66,7 % de 80 à 120 Å 29,2 % > 120 Å	89	292	
$0,76 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Ca^{++}	72	94	40,4	84,7 % de 20 à 40 Å 14,4 % de 40 à 60 Å 0,9 % de 60 à 100 Å	103	111	

Action de Na^+ et de K^+ . — D'une manière générale, le sodium et le potassium ne provoquent pratiquement pas de changement de la surface spécifique, mais un agrandissement de volume poreux et du rayon moyen des pores.

Quant à la forme de l'isotherme, elle varie progressivement de façon assez curieuse (fig. 2).

Pour des concentrations moyennement fortes ($0,66 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+

ou $0,94 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+), nous commençons à constater une déformation de l'isotherme avec agrandissement du domaine d'hystérésis (fig. 2b).

Mais avec des concentrations de $0,98$ à $1,29 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+ ou de $1,50 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+ , nous observons une forme très spéciale de l'isotherme (fig. 2c, 3c); la branche de désorption est formée de deux parties très distinctes, indiquant deux domaines très nets de porosité,

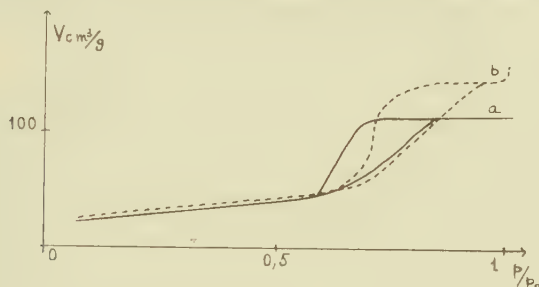


Fig. 2. — a) Verre microporeux initial ; b) $0,94 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+ .

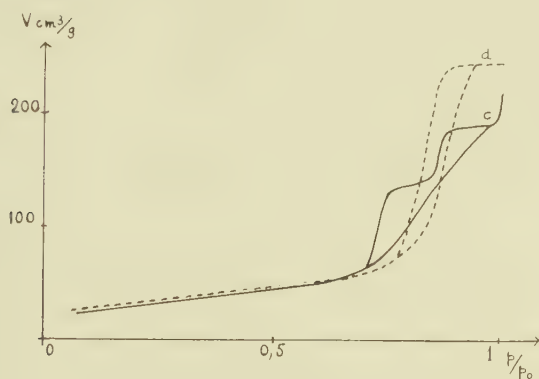


Fig. 2. — c) $1,05 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+ ; d) Échantillon S_1 .

respectivement voisins de 35 et $70 \text{ \AA}$; le volume poreux initialement de 115 cm^3 s'élève alors jusqu'à 180 à 200 cm^3 d'azote gazeux.

Si enfin, on force encore l'attaque, comme nous l'avons fait avec la potasse (fig. 2d, 3d), nous obtenons une isotherme d'un type totalement différent de celui du verre initial, le domaine d'hystérésis devenant une étroite bande verticale dans la région des grandes pressions relatives. Le volume poreux est encore plus élevé (250 cm^3 d'azote gazeux) le rayon moyen des pores est voisin de $70 \text{ \AA}$. C'est ce que nous appellerons l'échantillon S_1 que nous étudierons à nouveau par la suite.

Nous pouvons cependant remarquer dès maintenant que la texture des échantillons obtenus n'est pas parfaitement stable et qu'elle continue à se transformer avec le temps. En effet, si cet échantillon S_1 est caractérisé par une surface de $105 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de 240 cm^3 d'azote gazeux et un rayon moyen de pores de $70.8 \text{ \AA}$, le même échantillon au bout d'un an possède une surface de $75 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de 270 cm^3 et un rayon moyen de pores de $111.6 \text{ \AA}$. L'isotherme est évidemment modifiée, toutefois elle reste du même type pour ces deux séries S_1 et S_1 vieilli d'un an.



Fig. 3. — a) Verre microporeux ; c) $1,05 \cdot 10^{-3}$ ion $g/g \text{ K}^+$; d) Échantillon S_1 .

Au cours de toutes ces expériences, nous avons remarqué une anomalie se répétant régulièrement. Que l'influence du cation soit plus ou moins prononcée, il y a toujours désaccord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de la surface spécifique et du volume poreux. Les valeurs calculées sont nettement supérieures aux valeurs mesurées, l'écart peut atteindre 50 p. 100.

Action de Ca^{++} . — Le calcium provoque une altération très différente de la texture du verre microporeux. Nous constatons ici un abaissement et de la surface spécifique et du volume poreux. La forme de l'isotherme de même que la répartition de la taille des pores ne sont pas modifiées de façon sensible par rapport au verre initial.

Cependant, ici encore, comme avec le sodium et le potassium, nous remarquons que les valeurs calculées des surfaces et des volumes sont nettement supérieures aux valeurs mesurées.

Nous avons porté à 400° C sous vide l'ensemble de ces échantillons traités soit avec du sodium, soit du potassium, soit du calcium. Nous n'avons observé aucune différence avec les résultats obtenus à 150° C sous vide.

2. — Action de l'acide fluorhydrique.

Nous avons étudié l'action de l'acide fluorhydrique sur trois types très différents de gels : un aérogel F, un gel de porosité moyenne B et un gel microporeux, le gel P. Mais la reproductibilité des mesures n'étant pas très satisfaisante, nous avons aussi utilisé le gel P_M, susceptible de donner de meilleurs résultats. Enfin à titre comparatif, nous avons évidemment étudié l'influence de l'acide fluorhydrique sur le verre microporeux.

Les échantillons de gels ont été laissés durant des temps déterminés au contact de solutions de concentrations variables en acide fluorhydrique. Nous avons cependant été limitée dans nos expériences, la concentration des solutions ne pouvant pas être trop élevée. En effet, HF dissolvant la silice, déjà pour des concentrations de 1 à 3 p. 100 nous ne récupérons qu'une fraction infime de la masse de gel soumise initialement au traitement. Par contre, dans le cas du verre microporeux, il a fallu des concentrations nettement plus importantes, 5 et 10 p. 100 pour obtenir une attaque appréciable.

Action de HF sur le gel F. — En traitant le gel F pendant 1 heure par HF 1 pour 100, nous obtenons un abaissement de la surface de 290 m²/g à 140 m²/g et un abaissement du volume saturé de 150 à 65 cm³ d'azote gazeux. L'isotherme reste du même type que celle du gel initial, sans domaine d'hystérésis.

Action de HF sur le gel B (Tableau V). — Nous constatons dans l'ensemble que l'acide fluorhydrique provoque une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux. La forme de l'isotherme, si elle est modifiée, reste cependant du même type que pour le gel initial (fig. 4 a) soit du type IV de la classification de Brunauer.

L'effet d'agrandissement des pores est progressif suivant la concentration utilisée. Il est toujours très net. Ainsi, si le gel initial est caractérisé par une surface de 325 m²/g et 23,3 p. 100 seulement de pores supérieurs à 40 Å, le gel traité avec HF 3 p. 100 (fig. 4 b) a une surface de 405 m²/g et possède 51,2 p. 100 de pores supérieurs à 40 Å.

TABLEAU V

	$S_{m^2/g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.	Courbes
Gel B	325	470	44,9	76,7 % de 25 à 40 Å 19,8 % de 40 à 50 Å 3,5 % > 50 Å	438	513	Fig. 4 a
Traité 1 heure par HF 0,1 %	310						
Traité 1 heure par HF 0,5 %	360						
Traité 1 heure par HF 1 %	340	495	45,3	61 % de 25 à 40 Å 28,3 % de 40 à 50 Å 10,7 % > 50 Å	580	580	
Traité 5 heures par HF 1 %	325						
Traité 1 heure par HF 3 %	405	570	43,6	48,8 % de 25 à 40 Å 35,7 % de 40 à 50 Å 15,5 % > 50 Å	475	619	Fig. 4 b

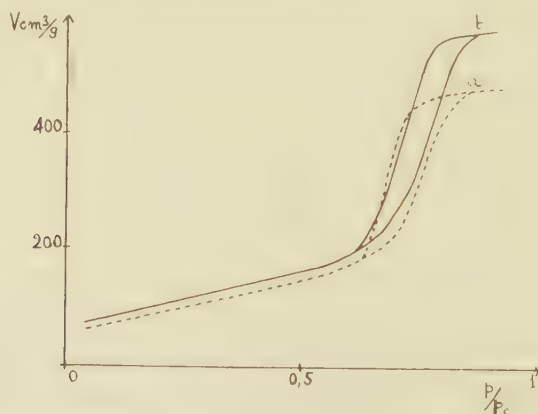


Fig. 4. — a) Gel B ; b) HF 3 p. 100.

Dans cette série d'expériences, nous pouvons remarquer que pour l'échantillon de gel initial, comme pour les échantillons de gel traités par HF, les valeurs calculées des surfaces spécifiques et des volumes poreux sont supérieures aux valeurs mesurées ; les écarts sont parfois énormes atteignant 70 p. 100.

Action de HF sur les gels P et P_M (Tableau VI). — Dans le cas du gel P (fig. 5), l'action de l'acide fluorhydrique peut se résumer une fois encore par une augmentation de la surface spécifique qui de 690 m²/g peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1 000 à 1 100 m²/g. Nous observons également une augmentation du volume poreux ; mais s'il y a un léger agrandissement des pores, il est faible, la forme de l'isotherme, de même que la répartition des pores sont peu modifiées. Toutefois ces résultats se sont révélés assez peu reproductibles.

TABLEAU VI

	Sm ² /g	V _p	r	$\frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.	Courbes
Gel P	690	325	-	14,6	60 % de 10 à 20 Å 37,8 % de 20 à 40 Å 2,2 % > 40 Å	590	326	Fig. 5 a
Traité 1 heure par HF 0,1 %	775							
Traité 1 heure par HF 0,5 %	785							
Traité 1 heure par HF 1 %	765	390		15,8	72,9 % de 10 à 20 Å 23,8 % de 20 à 40 Å 3,3 % > 40 Å	778	444	Fig. 5 b
Traité 5 heures par HF 1 %	1 000							
Traité 1 heure par HF 3 %	1 120							
Gel P _M	730	250		10,6	56,7 % de 10 à 15 Å 37,9 % de 15 à 30 Å 5,4 % > 30 Å	407	184	Fig. 6 a
Traité 1 heure par HF 1 %	591	240		12,6				
Traité 1 heure par HF 3 %	580	245		13	31,2 % de 10 à 15 Å 61,2 % de 15 à 30 Å 6,6 % > 30 Å	429	226	Fig. 6 b

Le gel P_M ayant une structure sans doute mieux définie, donne des résultats plus sûrs et très nets (fig. 6). Par action de l'acide fluorhydrique, la surface spécifique est nettement abaissée de 730 m²/g à 580 m²/g ; le volume saturé d'azote restant sensiblement inchangé, nous observons un net élargissement du domaine d'hystérésis. L'agrandisse-

ment des pores est ici très évident. Ainsi si le gel initial contient 56,7 p. 100 de pores inférieurs à $15 \text{ \AA}$ et 43,3 p. 100 de pores supérieurs à $15 \text{ \AA}$, le gel traité par HF contient 31,2 p. 100 seulement de pores inférieurs à $15 \text{ \AA}$ et 67,8 p. 100 de pores supérieurs à $15 \text{ \AA}$.

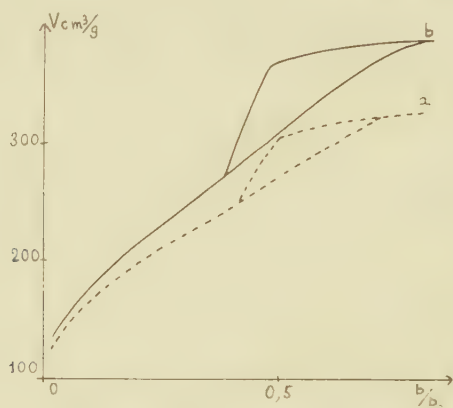


Fig. 5. — a) Gel P ; b) HF 1 p. 100.

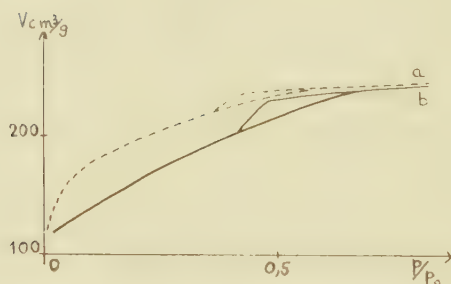


Fig. 6. — a) Gel P_M ; b) HF 3 p. 100.

Action de HF sur le verre microporeux (Tableau VII). — L'action de l'acide fluorhydrique sur le verre microporeux entraîne un agrandissement très marqué des pores (de 35 à 60 $\text{\AA}$) et du volume poreux (de 115 à 180 cm^3 d'azote gazeux). La surface spécifique reste toujours sensiblement inchangée.

Nous obtenons également par action de l'acide fluorhydrique la forme curieuse d'isotherme déjà observée par action du sodium ou du potassium : le domaine d'hystérésis indique deux domaines de porosité (fig. 7). Ce phénomène s'est révélé très exactement reproductible et même, en traitant le verre microporeux avec des concentrations crois-

TABLEAU VII

	$S_{m^2/g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.	Courbes
Verre microporeux	100	115	35,6	89,3 % de 20 à 40 Å 5 % de 40 à 60 Å 5,7 % de 60 à 100 Å	113	118	Fig. 7 a
Traité 1 heure par HF 5 %	102	180	54,7	63,8 % de 20 à 40 Å 11,5 % de 40 à 60 Å 24,7 % de 60 à 100 Å	185	227	Fig. 7 b
Traité 1 heure par HF 10 %	92	180	60	42,2 % de 20 à 40 Å 14,9 % de 40 à 60 Å 32,6 % de 60 à 100 Å	130	212	Fig. 7 c

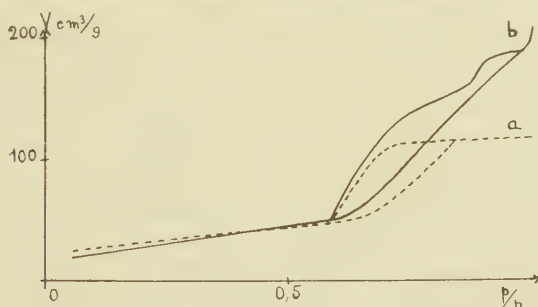


Fig. 7. — a) Verre microporeux ; b) HF 5 p. 100.

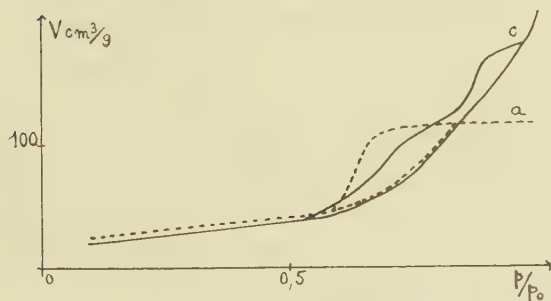


Fig. 7. — a) Verre microporeux ; c) HF 10 p. 100.

santes de HF, nous avons constaté un établissement progressif du phénomène.

Comme lors de l'action des cations sur le verre microporeux, nous remarquons un grand désaccord entre les valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques. La surface calculée est parfois jusqu'à 80 p. 100 supérieure à la surface déterminée par la méthode B. E. T.

3. — Stabilité des gels traités à l'acide fluorhydrique. Comparaison avec les gels traités à l'acide chlorhydrique.

D'une manière générale, l'acide fluorhydrique agissant sur un gel provoque un élargissement des pores. Afin de connaître la stabilité de l'état ainsi obtenu, nous avons fait bouillir les échantillons pendant 1 heure dans l'eau distillée. Nous avons opéré avec le verre micro-poreux et avec les gels P et P_M.

TABLEAU VIII

	S m ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.
Gel P.	690	325	14,6	60 % de 10 à 20 Å 37,8 % de 20 à 40 Å 2,2 % > 40 Å	590	326
Ébullition 1 heure dans l'eau distillée.	840	300	14,4	46,8 % de 10 à 20 Å 50 % de 20 à 40 Å 3,2 % > 40 Å	692	304
Traité 1 heure par HF 1 %.	720	370	15,9	34,3 % de 10 à 20 Å 63,5 % de 20 à 40 Å 2,2 % > 40 Å	680	411
Traité 1 heure par HF 1 %. Ébullition 1 heure dans l'eau distillée.	765	385	15,6	40,9 % de 10 à 20 Å 56,5 % de 20 à 40 Å 2,6 % > 40 Å	720	423
Ébullition 1 heure dans HCl 4N.	592	350	18,3	32,2 % de 10 à 20 Å 63,9 % de 20 à 40 Å 3,9 % > 40 Å	563	369
Gel P _M .	730	250	10,6	56,7 % de 10 à 15 Å 37,9 % de 15 à 30 Å 5,4 % > 30 Å	407	184
Traité 1 heure par HF 3 %.	580	235	12,6	34,8 % de 10 à 15 Å 60,4 % de 15 à 30 Å 4,8 % > 30 Å	421	214
Traité 1 heure par HF 3 %. Ébullition 1 heure dans l'eau.	584	240	12,7			
Gel P _{M₀} .	660	240	11,3	47,7 % de 10 à 15 Å 47,7 % de 15 à 30 Å 4,6 % > 30 Å	436	210
Ébullition 1 heure dans HCl 4N.	575	245	13,2	29,2 % de 10 à 15 Å 66,7 % de 15 à 30 Å 4,1 % > 30 Å	461	240

Pour le verre microporeux, aucune modification n'est constatée.

Dans le cas des gels P et P_M, l'action de l'acide fluorhydrique est conservée pour le gel P_M et même renforcée pour le gel P par ce traitement (tableau VIII). Toutefois, il faut considérer ici, que si l'on observe une différence dans le comportement des deux gels, elle provient en partie du fait que le gel P_M non traité par HF ne subit aucune modification par simple ébullition dans l'eau; par contre, pour le gel P non traité, nous observons déjà une augmentation de la surface et du volume poreux par simple ébullition dans l'eau distillée.

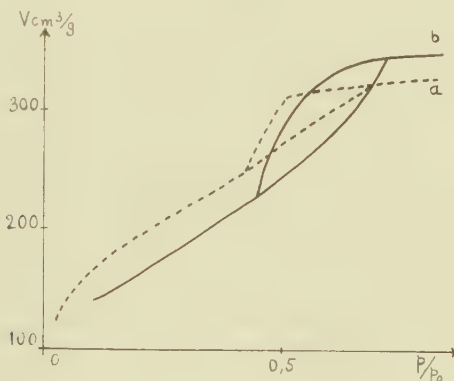


Fig. 8. — a) Gel P ; b) HCl 4 N.

L'acide fluorhydrique est d'une part un agent de dissolution de la silice, mais d'autre part il possède une fonction acide faible. Par comparaison, nous avons étudié l'influence que pouvait avoir sur la texture des gels un acide fort, tel l'acide chlorhydrique. A cet effet, nous avons fait bouillir les gels pendant 1 heure dans HCl 4N. Comme HF, HCl provoque un agrandissement des pores (tableau VIII). Cependant, tandis que pour le gel P_M, HF et HCl agissent de la même façon, abaissant la surface spécifique, pour le gel P nous notons une différence (fig. 8), HCl provoque un abaissement de la surface et une augmentation du volume poreux, tandis que HF provoque une augmentation et de la surface et du volume poreux.

4. — Action du fluorure de sodium sur le gel P.

Connaissant l'influence de l'acide fluorhydrique sur le gel P, d'une part, et l'influence du sodium sur ce même gel, d'autre part, nous nous sommes demandé quelle pouvait être l'action d'un sel tel que le fluorure de sodium, permettant l'action simultanée du sodium et du fluor.

Nous avons donc traité le gel P avec des solutions de fluorure de sodium comme nous l'avions fait lors de la fixation des cations. Les solutions de fluorure de sodium ont été dosées avant et après chaque traitement. Les dosages ont été effectués gravimétriquement, le sodium à l'état de sulfate de sodium, et le fluor à l'état de fluorure de calcium.

Nous constatons (tableau IX, fig. 9) que l'action du sodium est prépondérante, cependant elle est fortement atténuée par la présence de fluor. En effet, pour une concentration de $0,36 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na⁺, nous

TABLEAU IX

		S m ² /g	V _p	$r = \frac{V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.	Courbes
Gel P		690	325	14,6	60 % de 10 à 20 Å 37,8 % de 20 à 40 Å 2,2 % > 40 Å	590	326	Fig. 9 a
0,36 · 10 ⁻³ ion g/g Na ⁺	150° C sous vide	635	335	16,3				
	400° C sous vide	710	350	15,3				
0,45 · 10 ⁻³ ion g/g F ⁻	150° C sous p. atm.	635	308	15,0				
	400° C sous p. atm.	575	315	17,0				
3,75 · 10 ⁻³ ion g/g Na ⁺	150° C sous vide	550	295	16,6	30,7 % de 10 à 20 Å 66,2 % de 20 à 40 Å 3,1 % > 40 Å	536	332	Fig. 9 b
	400° C sous vide	510	274	16,6	33,3 % de 10 à 20 Å 64,2 % de 20 à 40 Å 2,5 % > 40 Å	481	285	Fig. 9 c
1,65 · 10 ⁻³ ion g/g F ⁻	150° C sous p. atm.	490	265	16,8	34,2 % de 10 à 20 Å 63,1 % de 20 à 40 Å 2,7 % > 40 Å	513	312	Fig. 9 d
	400° C sous p. atm.	325	230	21,9	19,6 % de 10 à 20 Å 77,8 % de 20 à 40 Å 2,6 % > 40 Å	397	280	Fig. 9 e

avons encore à 150° C sous vide ou sous pression atmosphérique une surface de 635 m²/g, alors que C. Mougey (16) indique par seule action de $0,20 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na⁺ une surface de 609 m² g sous vide. De même avec une concentration de $1,50 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na⁺, C. Mougey (16) indique des surfaces obtenues de 379 m² g sous vide et 175 m²/g sous

pression atmosphérique ; tandis qu'ici avec une concentration de $3,75 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+ nous n'abaïssons la surface spécifique que jusqu'à $550 \text{ m}^2/\text{g}$ sous vide et $490 \text{ m}^2/\text{g}$ sous pression atmosphérique.

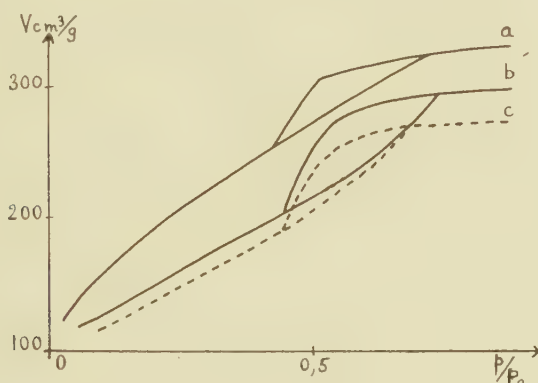


Fig. 9. — a) Gel P ; b) NaF 150° C sous vide ; c) NaF 400° C sous vide.

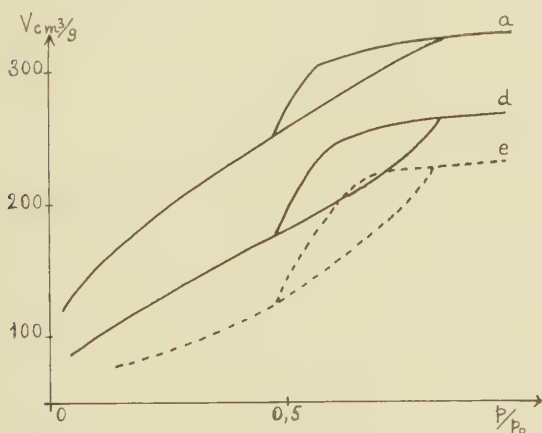


Fig. 9. — a) Gel P ; d) NaF 150° C sous p. atm. ; e) NaF 400° C sous p. atm.

Enfin il faut remarquer que si le fluorure de sodium provoque un agrandissement des pores (le gel initial possède 60 p. 100 de pores inférieurs à $20 \text{ \AA}$, tandis que le gel chargé de NaF peut n'en plus posséder que de 20 à 30 p. 100), cette action est renforcée par augmentation de température, mais d'une façon beaucoup plus modérée que lors de la seule action du sodium. Ainsi C. Mougey (16) a obtenu par chauffage

sous pression atmosphérique des échantillons possédant un rayon moyen de pores de $41 \text{ \AA}$; ici nous obtenons au maximum des pores de $22 \text{ \AA}$ de rayon moyen pour une concentration en sodium supérieure et une température supérieure à celles utilisées par cet auteur.

5. — Conclusions.

Nous pouvons donc déjà conclure de ces observations qu'il existe une grande analogie entre l'action de l'acide fluorhydrique et l'action des cations adsorbés, tous deux provoquant un élargissement des pores des gels de silice. Cette ressemblance tendrait bien à indiquer que la fixation d'un cation entraîne la formation d'un silicate plus soluble et qu'il y a frittage par fusion de cavités ou de particules entre elles. Cependant, à première vue, les différents cations ne paraissent pas avoir tous une action équivalente et il paraît difficile de pouvoir expliquer chaque cas particulier. Un fait vient toutefois en évidence : la texture des gels de silice est nettement plus perturbée par adsorption de cations alcalins ou même alcalino-terreux que par l'adsorption de cations trivalents. Il est bon de remarquer d'ailleurs que cela correspond assez bien avec les observations de Vysotskiy et Schaal (14) relatives à l'importance du liquide de rinçage des hydrogels. On se rappelle en effet que ces auteurs avaient classé les cations par ordre d'influence décroissante d'après leurs chaleurs d'hydratation.

Nous pouvons également remarquer que la texture du verre microporeux est beaucoup plus stable et mieux définie que celle des gels de silice. L'action des cations sur le verre tendrait à indiquer que le mécanisme est différent pour des fixations de sodium et de potassium, d'une part, et de calcium, d'autre part. Peut-être, la valence du cation intervient-elle, si l'on considère comme Repa (25) que Ca^{++} divalent conserve les liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ en rentrant dans la liaison $\text{Si} - \text{O} - \text{Ca} - \text{O} - \text{Si}$ à l'encontre de Na^+ et de K^+ monovalents qui rompent les liaisons.

À la suite de certaines expériences, nous pensons d'autre part que les modifications observées dans la texture des gels de silice ne sont peut être pas toujours dues à la seule action du cation fixé, mais à une action combinée du cation et de l'anion associés ou dans certains cas du cation et de l'eau. Nous reconsidérerons par la suite cette influence de l'eau.

Nous remarquons en outre que, d'une manière générale, il y a assez rarement concordance entre les valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques et des volumes poreux.

Dans le cas des gels microporeux, les valeurs calculées sont généralement inférieures aux valeurs mesurées ; ceci peut s'expliquer de façon satisfaisante en considérant qu'il existe dans le gel des pores de rayon

inférieur à $10 \text{ \AA}$ dont on ne tient pas compte dans les calculs car ces derniers n'ont plus de signification au-dessous de la pression relative $p/p_0 = 0,1$.

Mais cette explication n'est pas valable pour le phénomène inverse, lorsque les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs mesurées. On sait que, à un instant donné, le rayon r d'un pore est représenté par la formule :

$$r = r_K + t$$

dans laquelle r_K est le rayon de Kelvin correspondant au phénomène de condensation capillaire et t est l'épaisseur de la multicouche adsorbée

TABLEAU X

	S_{RET}	V_p	Méthode de Pierce avec multicouche de Halsey			Méthode de Pierce			Méthode de Montarnal avec multicouche de Halsey		
			S	V_p	Écart surf.	S	V_p	Écart surf.	S	V_p	Écart surf.
Verre microporeux	100	115	113	118	13 %	126	110	26 %	110	113	10 %
$0,94 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+	108	148	130	183	20 %	122	149	13 %	129	162	19 %
$1,50 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Na^+	105	175	133	204	27 %	117	186	11 %	139	208	32 %
$0,98 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	92	200	133	239	44 %	120	210	30 %	135	232	47 %
$1,05 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	111	188	128	212	15 %	112	190	1 %	129	208	16 %
$1,29 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	113	180	175	237	55 %	139	193	23 %	165	224	46 %
$0,76 \cdot 10^{-3}$ ion g/g Ca^{++}	72	114	103	111	31 %	96	100	33 %	100	108	39 %
HF 5 %	102	180	185	227	81 %	174	207	70 %	188	231	84 %
HF 10 %	92	180	139	212	51 %	124	189	35 %	154	221	67 %
Gel B	325	470	438	513	35 %	424	478	30 %	469	539	44 %
HF 1 %	340	500	580	580	70 %	460	534	35 %	514	606	51 %
HF 3 %	405	570	475	619	17 %	460	578	13 %	470	611	16 %

sur les parois. Les méthodes de calcul de distribution de pores diffèrent souvent suivant le choix de cette multicouche, variable en fonction des pressions relatives.

Nous avons donc effectué, avec deux autres méthodes, les calculs de distribution de pores, lorsque les valeurs calculées étaient supérieures aux valeurs mesurées (Nous avons utilisé la méthode originale de Pierce et la méthode de Montarnal avec multicouche de Halsey). Ces résultats sont consignés dans le tableau X.

Nous constatons que si la méthode de Pierce se révèle généralement la moins mauvaise, elle ne donne pas encore de résultats satisfaisants. Donc il semble que ce ne soit pas le choix de la multicouche qui intervienne dans les erreurs observées.

CHAPITRE II

Influence de la compression.

Nous avons étudié l'influence de la compression sur toute la série de gels F, E, A, B, P, P_M dont les rayons moyens des pores ont des dimensions allant de valeurs supérieures à $500 \text{ \AA}$ jusqu'à des valeurs de $10 \text{ \AA}$.

Nous avons préparé des pastilles à l'aide d'une presse hydraulique Optica. Pour chaque gel, nous avons successivement considéré trois pressions : $1\,000 \text{ kg/cm}^2$, $3\,000 \text{ kg/cm}^2$ et $6\,500 \text{ kg/cm}^2$, cette dernière étant la pression maximale qui puisse être fournie par la presse.

Action de la compression sur le gel F. — Le gel F est un aérogel dont les pores ont un rayon moyen supérieur à $500 \text{ \AA}$; ces pores ne peuvent être décelés sur la courbe isotherme, celle-ci ne présentant pas de domaine d'hystérésis (fig. 10 a).

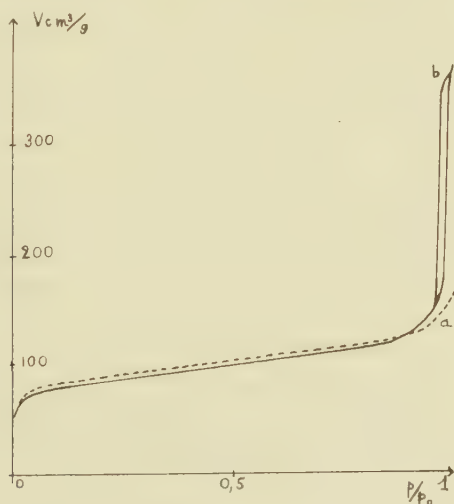


Fig. 10. — a) Gel F ; b) $1\,000 \text{ kg/cm}^2$.

Par compression de ce gel, nous observons l'apparition d'un nouveau type d'isotherme, le type IV (fig. 10 b) ; celui-ci comporte un mince domaine d'hystérésis dans la région des grandes pressions relatives, ce

qui montre l'apparition de pores de dimensions inférieures à celles du gel initial. C'est ce que nous constatons en effet sur le tableau XI qui montre bien que, par compression, il y a diminution de la taille des cavités. Le phénomène est très net. Pour une pression de 1 000 kg/cm², 7,2 p. 100 des pores sont compris entre 100 et 300 Å tandis que 77,4 p. 100 sont supérieurs à 300 Å. Lorsque le gel est comprimé sous 3 000 kg/cm², 25,7 p. 100 des pores ont déjà un rayon moyen compris entre 100 et 300 Å ; enfin à 6 500 kg/cm², 70,8 p. 100 des pores sont compris entre 100 et 300 Å. Pour cette même pression de 6 500 kg/cm², la surface spécifique est abaissée de 290 à 240 m²/g.

TABLEAU XI

	Sm ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.	Courbes
Gel F	290	150					Fig. 10 a
1 000 kg/cm ²	280	360	39,8	15,4 % de 10 à 100 Å 7,2 % de 100 à 300 Å 77,4 % > 300 Å	88	319	Fig. 10 b
3 000 kg/cm ²	295	418	43,9	13,2 % de 10 à 100 Å 25,7 % de 100 à 300 Å 61,1 % > 300 Å	125	385	
6 500 kg/cm ²	240	280	36,1	15,3 % de 10 à 100 Å 70,8 % de 100 à 300 Å 13,9 % > 300 Å	102	254	

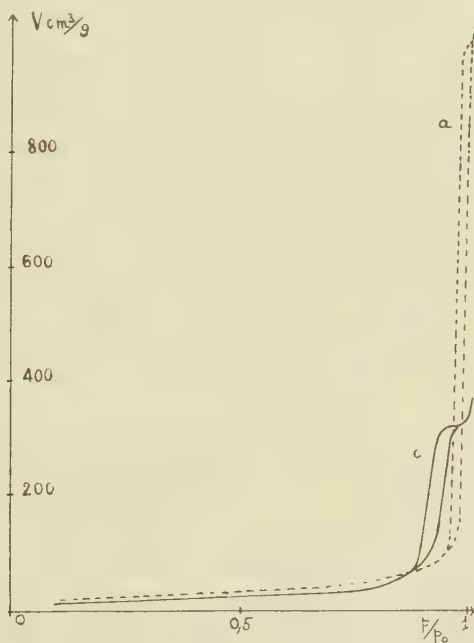
Nous avons d'autre part constaté que l'état de la texture ainsi obtenu par compression était très stable. En effet, nous n'avons pas observé de modifications supplémentaires, ni de retour à l'état initial par broyage de la pastille, ni même par broyage en milieu aqueux ensuite.

Action de la compression sur le gel E (Tableau XII). — Le gel E (pH 5,6) est un gel dont le rayon moyen des pores est de 341 Å. Son isotherme est du type IV de la classification de Brunauer, mais le domaine d'hystérésis est excessivement étroit, situé au voisinage de la pression relative 0,97 et son volume saturé est très grand, 990 cm³ d'azote gazeux (fig. 11 a, 12 a).

Le phénomène de compression est ici encore très spectaculaire (fig. 11 c). Nous observons un brusque abaissement du volume saturé de 990 cm³ jusqu'à des valeurs respectivement de 390, 325, 210 cm³ d'azote gazeux ; le domaine d'hystérésis s'élargit en se déplaçant vers les pressions relatives plus faibles, tandis que la surface diminue légè-

TABLEAU XII

	$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.	Écart surl.	Courbes
Gel E	90	990	341,0	12,9 % de 200 à 300 Å 87,1 % > 300 Å	94	1 033	4 %	Fig. 11 a, 12 a
1 000 kg/cm ²	65	390	186,0	65,7 % de 100 à 200 Å 27,6 % de 200 à 300 Å 6,7 % > 300 Å	73	408	14 %	Fig. 12 b
3 000 kg/cm ²	71	325	141,9	8,3 % < 100 Å 84,9 % de 100 à 200 Å 6,8 % > 200 Å	99	371	39 %	Fig. 11 c 12 c
6 500 kg/cm ²	74	210	87,9	52,3 % < 100 Å 45,0 % de 100 à 200 Å 2,7 % > 200 Å	77	220	4 %	Fig. 12 d


 Fig. 11. — a) Gel E ; c) 3 000 kg/cm².

rement. Le rayon moyen des pores est progressivement abaissé à $186 \text{ \AA}$ pour $1\,000 \text{ kg/cm}^2$, $141,9 \text{ \AA}$ pour $3\,000 \text{ kg/cm}^2$ et $87,9 \text{ \AA}$ pour $6\,500 \text{ kg/cm}^2$.

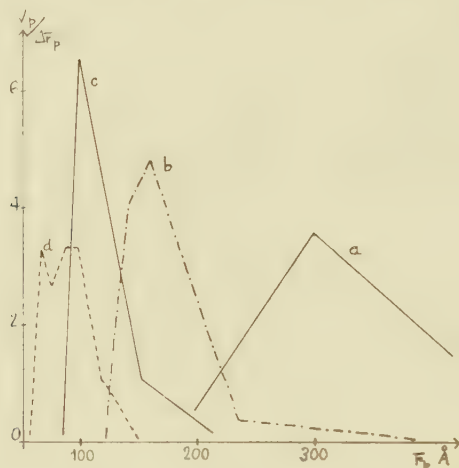


Fig. 12. — a) Gel E ; b) $1\,000 \text{ kg/cm}^2$; c) $3\,000 \text{ kg/cm}^2$; d) $6\,500 \text{ kg/cm}^2$.

Nous devons remarquer ici que la surface calculée est très légèrement supérieure à celle mesurée pour le gel initial : puis l'écart entre les surfaces augmente, devient égal à 14 p. 100 pour $1\,000 \text{ kg/cm}^2$, passe par un maximum à $3\,000 \text{ kg/cm}^2$ avec 39 p. 100, puis arrive à $6\,500 \text{ kg/cm}^2$, l'écart redevient de 4 p. 100 comme pour le gel initial.

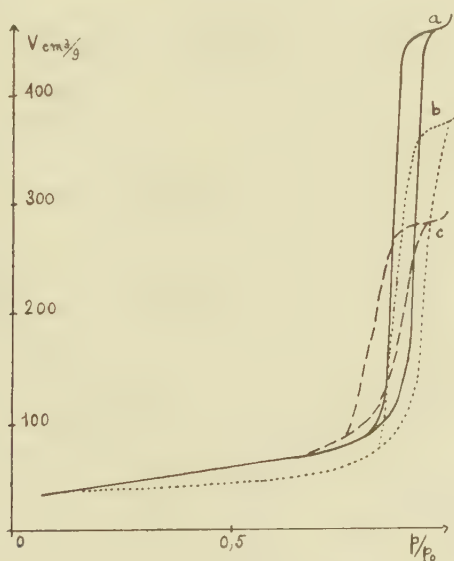
Action de la compression sur le gel A (Tableau XIII). — Le gel A ($pH\ 10,6$) est caractérisé par une isotherme de type IV (fig. 13 a). Son volume saturé est de 455 cm^3 d'azote gazeux, sa surface spécifique $145 \text{ m}^2/\text{g}$; il possède 86,3 p. 100 de pores dont le rayon moyen est compris entre 70 et $100 \text{ \AA}$ et 11,6 p. 100 dont le rayon moyen est supérieur à $100 \text{ \AA}$.

En comprimant à $1\,000 \text{ kg/cm}^2$ (fig. 13 b), le volume poreux diminue jusqu'à 375 cm^3 d'azote gazeux, la surface spécifique diminue elle aussi jusqu'à $118 \text{ m}^2/\text{g}$. Mais ici nous observons un déplacement du domaine d'hystérésis vers les grands pores : en effet, sous cette pression 27,1 p. 100 des pores deviennent supérieurs à $100 \text{ \AA}$ au lieu de 11,6 p. 100 dans le cas du gel initial ; il y a donc bien ici aggrandissement de la valeur moyenne du rayon des pores.

Si on élève ensuite la pression, il se produit alors le phénomène observé précédemment pour les gels F et E, il y a diminution de la

TABLEAU XIII

	S m ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.	Écart surf.	Courbes
Gel A	145	455	97,2	2,1 % de 40 à 70 Å 86,3 % de 70 à 100 Å 11,6 % > 100 Å	190	517	31 %	Fig. 13 a
1 000 kg/cm ²	118	375	98,5	5,7 % de 40 à 70 Å 67,2 % de 70 à 100 Å 27,1 % > 100 Å	152	424	29 %	Fig. 13 b
3 000 kg/cm ²	115	395	106,4	17,2 % de 40 à 70 Å 76,3 % de 70 à 100 Å 6,5 % > 100 Å	180	465	56 %	
6 500 kg/cm ²	145	282	60,2	72,0 % de 40 à 70 Å 26,6 % de 70 à 100 Å 1,4 % > 100 Å	155	302	7 %	Fig. 13 c


 Fig. 13. — a) Gel A ; b) 1 000 kg/cm² ; c) 6 500 kg/cm².

dimension moyenne des pores ; pour 3 000 kg/cm², 76,3 p. 100 des pores sont compris entre 70 et 100 Å et pour 6 500 kg/cm² 72 p. 100 ont leur rayon moyen compris entre 40 et 70 Å (fig. 13 c).

Nous remarquons ici, tant pour le gel initial que pour le gel comprimé, que les valeurs calculées des surfaces sont très supérieures aux valeurs mesurées, l'écart maximum est de 56 p. 100. Ces différences entraînent pour cette série d'expériences une non-concordance des variations du rayon moyen des pores déterminé par la formule $r = \frac{2V}{S}$ d'une part, et d'autre part, du rayon moyen calculé par la distribution des pores. En effet, le rapport $r = \frac{2V}{S}$ vaut respectivement 97,2 Å pour le gel initial, 98,5 Å sous 1 000 kg/cm², 106,4 Å sous 3 000 kg/cm² et 60,2 Å sous 6 500 kg/cm²; il indique donc la plus grande largeur de rayon sous 3 000 kg/cm²; or le calcul de répartition des pores donne la plus grande largeur pour une pression de 1 000 kg/cm².

Action de la compression sur le gel B (Tableau XIV). — Cette série d'expériences relatives au gel B montre une certaine analogie avec celle relative au gel A.

TABLEAU XIV

	S m ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.	Écart surf.	Courbes
Gel B	325	470	44,8	2,7 % de 20 à 30 Å 74 % de 30 à 40 Å 19,8 % de 40 à 50 Å 3,5 % > 50 Å	438	513	35 %	Fig. 14 a, 15 a
1 000 kg/cm ²	280	465	51,5	0 % de 20 à 30 Å 29,5 % de 30 à 40 Å 39,3 % de 40 à 50 Å 31,2 % > 50 Å	390	550	39 %	Fig. 14 b, 15 b
3 000 kg/cm ²	265	385	45,0	0 % de 20 à 30 Å 51,7 % de 30 à 40 Å 42,5 % de 40 à 50 Å 5,8 % > 50 Å	325	411	23 %	Fig. 15 c
6 500 kg/cm ²	260	270	32,2	80,3 % de 20 à 30 Å 15,8 % de 30 à 40 Å 1,6 % de 40 à 50 Å 2,3 % > 50 Å	380	336	46 %	Fig. 14 d, 15 d

En effet, le gel initial possède une surface spécifique de 325 m²/g, un volume saturé de 470 cm³ d'azote gazeux et le rayon moyen des pores est de 44,8 Å (fig. 14 a et 15 a).

Par compression (fig. 14 et 15) la surface spécifique diminue jusqu'à 260 m²/g, le volume poreux est également abaissé jusqu'à 270 cm³

d'azote gazeux. Quant au rayon moyen des pores, il grandit d'abord jusqu'à $51,5 \text{ \AA}$ pour $1\,000 \text{ kg/cm}^2$ puis diminue jusqu'à $45 \text{ \AA}$ sous $3\,000 \text{ kg/cm}^2$, pour enfin arriver à $32,2 \text{ \AA}$ sous $6\,500 \text{ kg/cm}^2$.

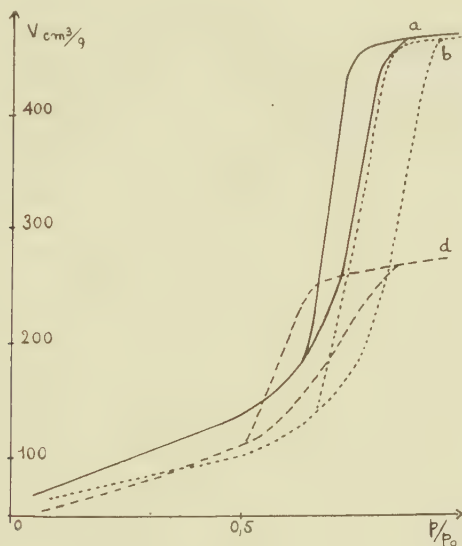


Fig. 14. — a) Gel B ; b) $1\,000 \text{ kg/cm}^2$; c) $3\,000 \text{ kg/cm}^2$; d) $6\,500 \text{ kg/cm}^2$.

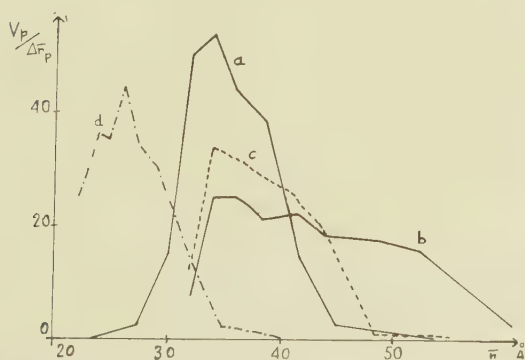


Fig. 15. — a) Gel B ; b) $1\,000 \text{ kg/cm}^2$; c) $3\,000 \text{ kg/cm}^2$; d) $6\,500 \text{ kg/cm}^2$.

Le tableau XIV nous montre qu'il existe également, dans le cas du gel B, des écarts notables entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées des surfaces spécifiques et des volumes poreux.

Action de la compression sur le gel P (Tableau XV). — Le gel P est un gel microporeux. Il est donc assez logique de prévoir qu'il pourra être comprimé relativement difficilement; ce qui est en effet la réalité.

Pour des pressions de 1 000 et 3 000 kg/cm² on n'observe pas de grandes variations des caractéristiques du gel.

Mais sous 6 500 kg/cm², la texture est nettement perturbée (fig. 16 b); la surface spécifique devient égale à 610 m²/g au lieu de 770 m²/g pour le gel initial, le volume poreux est abaissé de 355 à 225 cm³ d'azote gazeux. Nous observons alors un aplatissement très net du domaine d'hystérésis; le rayon moyen des pores passe de 14,3 Å à 11,4 Å.

TABLEAU XV

	S m ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V calc.	Écart surf.	Courbes
Gel P.	770	355	14,3	60 % de 10 à 20 Å 34,6 % de 20 à 30 Å 5,4 % > 30 Å	672	375	— 13 %	Fig. 16 a
1 000 kg/cm ² .	810	370	14,1	58 % de 10 à 20 Å 35,9 % de 20 à 30 Å 6,1 % > 30 Å	663	381	— 18 %	
3 000 kg/cm ² .	785	345	13,6	52,1 % de 10 à 20 Å 41,4 % de 20 à 30 Å 6,5 % > 30 Å	641	355	— 18 %	
6 500 kg/cm ² .	610	225	11,4	78,7 % de 10 à 20 Å 15,6 % de 20 à 30 Å 5,7 % > 30 Å	401	198	— 34 %	Fig. 16 b
Chauffé à 400° C sous vide, puis comprimé sous 6 500 kg/cm ² .	700	300	13,3	45,7 % de 10 à 20 Å 47,6 % de 20 à 30 Å 6,7 % > 30 Å	571	304	— 18 %	Fig. 16 c

Nous avons vérifié pour ce gel la parfaite stabilité de l'état ainsi obtenu. En effet si nous écrasons la pastille, la texture de l'échantillon broyé reste identique à la texture du comprimé.

Enfin nous avons cherché à savoir si la présence d'eau dans le gel pouvait gêner la compression. Pour cela, nous avons chauffé d'abord le gel à 400° C sous vide, éliminant ainsi toute l'eau d'adsorption du gel et même une légère partie de l'eau de constitution et nous l'avons alors immédiatement comprimé (fig. 16 c).

L'effet a été beaucoup moins important que dans le cas d'une pastille faite à partir du gel initial. La surface spécifique est encore dans

ce cas de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume saturé de 300 cm^3 d'azote gazeux ; le domaine d'hystérésis reste notable, le rayon moyen des pores est encore de $13,3 \text{ \AA}$.

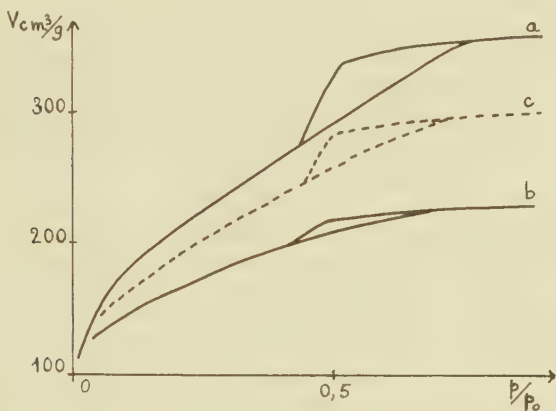


Fig. 16. — a) Gel P ; b) 6500 kg/cm^2 ; c) Déshydraté 6500 kg/cm^2 .

Donc la présence d'eau dans le gel a une influence sur son comportement, l'élimination de l'eau diminue l'effet de compression.

Action de la compression sur le gel P_{M_0} . — Le gel P_{M_0} est le gel le plus microporeux parmi ceux considérés. Même sous des pressions de 6500 kg/cm^2 , nous n'avons obtenu aucune altération de sa texture.

Il faut donc considérer qu'il arrive un moment où les pores sont trop petits, la texture trop compacte, pour qu'il puisse y avoir écrasement.

Le rayon moyen des pores du gel initial paraît donc déterminer le degré de facilité de compression du gel. Si ce fait est exact, nous avons pensé qu'en prenant un échantillon de gel P_{M_0} dans lequel on a créé des pores plus grands, cet échantillon devait pouvoir se comprimer.

A cet effet nous avons fixé sur le gel P_{M_0} une forte concentration de potassium. Le gel initial ayant une surface de $660 \text{ m}^2/\text{g}$ et un rayon moyen de pores de $11,3 \text{ \AA}$, nous avons ainsi préparé un échantillon possédant une surface de $205 \text{ m}^2/\text{g}$ et un rayon moyen de pores de $21,1 \text{ \AA}$. Nous avons pu alors comprimer cet échantillon ; la modification de la texture a été peu importante, mais elle existe néanmoins ; la surface spécifique est abaissée jusqu'à $170 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume poreux passe de 140 à 108 cm^3 d'azote gazeux, tandis que le rayon moyen des pores devient égal à $19,7 \text{ \AA}$.

Nous remarquons enfin sur le tableau XVI que pour le gel initial, la surface calculée est inférieure à la surface mesurée ; par fixation de potassium, on obtient un échantillon pour lequel la surface calculée est

TABLEAU XVI

	$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.	Écart surf.
Gel P_{M_0}	660	240	11,3	47,7 % de 10 à 15 Å 47,7 % de 15 à 30 Å 4,6 % > 30 Å	436	210	- 34 %
Traité par K^+	205	140	21,1	9,1 % de 10 à 15 Å 79,5 % de 15 à 30 Å 11,4 % > 30 Å	261	176	+ 27 %
Traité par K^+ puis comprimé sous 6 500 kg/cm ² .	170	108	19,7	84,8 % de 20 à 30 Å 15,2 % > 30 Å	155	112	- 9 %

supérieure à la surface mesurée. Par compression de cet échantillon, nous nous trouvons à nouveau dans le cas où la surface calculée est inférieure à la surface mesurée. Nous retiendrons simplement pour l'instant ces faits que nous expliquerons par la suite.

Conclusions.

En résumé, toutes ces séries d'expériences indiquent un même processus du phénomène de compression des gels de silice en fonction de la décroissance du rayon moyen des pores des gels.

La compression provoque une diminution du rayon moyen des pores, cette diminution étant proportionnelle à la pression et l'état de la texture ainsi obtenu est parfaitement stable.

Cependant pour les gels de porosité moyenne A et B, nous avons observé d'abord un accroissement du rayon moyen des pores, puis une diminution. Nous pouvons expliquer ce phénomène en considérant qu'il y a rapprochement des particules éloignées entraînant la formation de cavités dont les dimensions permettent alors l'établissement du phénomène de condensation capillaire. Ensuite, nous nous trouvons à nouveau dans le cas habituel, où la pression provoque la diminution de la taille des pores.

On peut donc dire que la compression provoque soit un rapprochement des particules, créant ainsi des pores auparavant inexistantes, soit un rapprochement des parois des pores diminuant leur rayon moyen.

Enfin, lorsque la texture est beaucoup plus compacte (cas du gel P_{M_0}) elle est trop stable pour subir une altération par compression.

Mais toutes ces observations sont faites dans un domaine de pores inférieurs à 500 Å. Pour vérifier l'hypothèse d'un rapprochement des particules accompagné d'une création de nouveaux pores et pour connaître les variations possibles du domaine macroporeux, il serait intéressant de construire les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons considérés avec des gaz tels que butane ou argon dont les molécules sont plus grosses que celles de l'azote ; ces molécules permettraient d'explorer une région de pores supérieurs à 500 Å de rayon moyen.

Nous avons remarqué d'autre part que la compression est plus difficile et que l'effet en est moindre lorsque le gel est préalablement déshydraté. Il semble donc que la dimension du rayon moyen des pores n'est pas seule à jouer un rôle dans la compression, mais que la teneur en eau du gel intervient également. Cependant des expériences complémentaires seraient ici nécessaires pour connaître quel rôle peut exactement jouer l'eau contenue dans les gels.

Cette série d'expériences nous conduit enfin à la même remarque qu'au chapitre précédent ; nous observons très fréquemment une non concordance des valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques et des volumes poreux. Lorsque les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs mesurées, dans le cas des gels P et P_M , nous avons déjà donné l'explication précédemment : il existe des pores de rayon inférieur à 10 Å dont on ne tient pas compte dans les calculs. Pour le gel F, le cas est différent, il existe certainement encore des pores de rayon moyen supérieur à 500 Å que l'on ne met pas en évidence avec l'isotherme d'adsorption d'azote, donc qui n'interviennent pas non plus dans les calculs. Enfin, nous retenons seulement pour l'instant les cas où les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs mesurées. Nous les interpréterons ultérieurement.

CHAPITRE III

Influence de la chaleur.

L'action de la chaleur sur les gels de silice a fait l'objet de nombreuses études de la part de différents auteurs. Le phénomène de frittage est donc relativement bien connu. Cependant, il nous a paru inté-

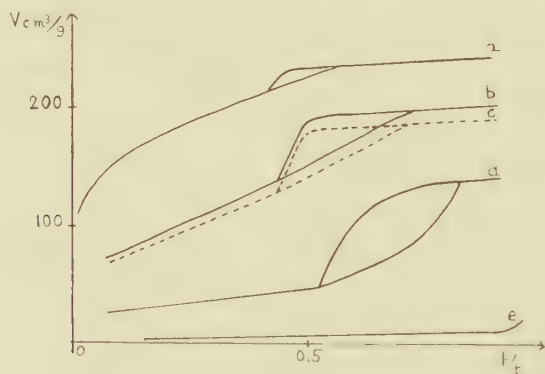


Fig. 17. — a) Gel P_{M_0}

$1,2 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+ ; b) 150° C sous vide ; c) 400° C sous vide ;

d) 150° C sous p. atm. ; e) 400° C sous p. atm.

ressant d'étudier l'influence des impuretés contenues dans les gels de silice au cours de leur frittage.

Nous avons donc observé, dans différentes conditions, l'action simultanée de la chaleur et de cations fixés sur un gel. Mais, étant donné l'importance déjà signalée des conditions de chauffage sur le mode de frittage, nous avons effectué, dans chaque cas, deux séries d'opérations identiques, l'une avec du gel pur, servant de référence, l'autre avec du gel chargé de cation.

Afin d'obtenir des séries de mesures suffisamment reproductibles pour être comparables, nous avons choisi d'étudier l'action de la chaleur sur le gel P_{M_0} . La texture de ce dernier, en effet, est une des plus stables et des mieux définies parmi les différents gels déjà envisagés. Nous avons d'autre part choisi le potassium parmi les cations considérés précédemment. En effet, l'altération provoquée par la fixation de ce cation sur le gel est très nette et rentre dans la catégorie la plus générale, analogue à l'altération provoquée par l'acide fluorhydrique.

Nous avons tout d'abord fixé d'assez fortes concentrations de potas-

sium sur le gel P_{M_0} afin de vérifier que nous obtenions bien une altération de texture analogue à celle signalée par C. Mougey (16) sur le gel P.

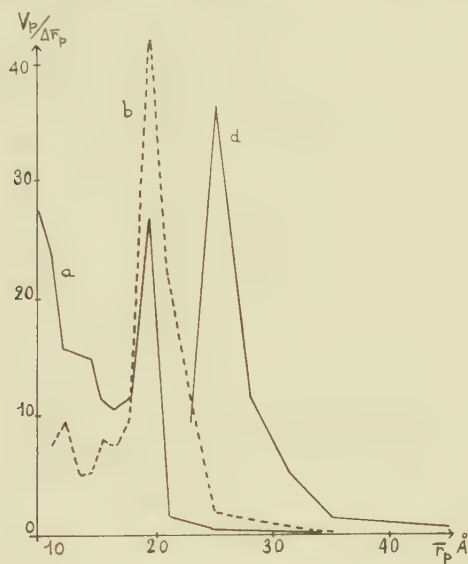


Fig. 18. — a) Gel P_{M_0}
 $1,2 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+ ; b) 150° C sous vide; c) 150° C sous p. atm.

TABLEAU XVII

		$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	Courbes
Gel P_{M_0}		660	240	11,3	47,7 % de 10 à 15 Å 47,7 % de 15 à 30 Å 4,6 % > 30 Å	Fig. 17 a, 18 a
Gel P_{M_0} $1,2 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	150° C sous vide	360	200	17,2	31,1 % de 10 à 15 Å 64,1 % de 15 à 30 Å 4,8 % > 30 Å	Fig. 17 b, 18 b
	400° C sous vide	325	188	17,9	22,7 % de 10 à 15 Å 72,1 % de 15 à 30 Å 5,2 % > 30 Å	Fig. 17 c
	150° C sous p. atm.	120	138	35,6	0 % de 10 à 15 Å 72,8 % de 15 à 30 Å 27,2 % > 30 Å	Fig. 17 d, 18 d
	400° C sous p. atm.	8	15			Fig. 17 e

Le gel P_{M_0} est caractérisé par une surface spécifique de $660 \text{ m}^2/\text{g}$ et un rayon moyen de pores de $11,3 \text{ \AA}$. Après fixation de $1,2 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+ (tableau XVII) la surface s'abaisse jusqu'à $360 \text{ m}^2/\text{g}$ à 150°C sous vide ou $120 \text{ m}^2/\text{g}$ à 150°C sous pression atmosphérique, tandis que le rayon moyen des pores devient respectivement égal à $17,2$ et $35,6 \text{ \AA}$. Le domaine d'hystérésis, presque inexistant au départ, est alors beaucoup plus important et même se trouve décalé vers les grandes pressions relatives dans le cas d'un chauffage sous pression atmosphérique.

Avant de trouver une concentration de potassium dont la fixation n'affecte plus la texture à 150°C sous vide, nous avons dû abaisser la valeur de cette concentration jusqu'à $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ . Les gels sont toujours traités de la même manière, mais les dosages des solutions à ces faibles concentrations ont dû être effectués par conductimétrie.

Chauffage sous vide. — Nous avons chauffé les échantillons sous vide pendant 6 heures à 150°C , puis pendant 6 heures à 400°C , puis nous avons continué à élever la température par paliers de 100° , limi-

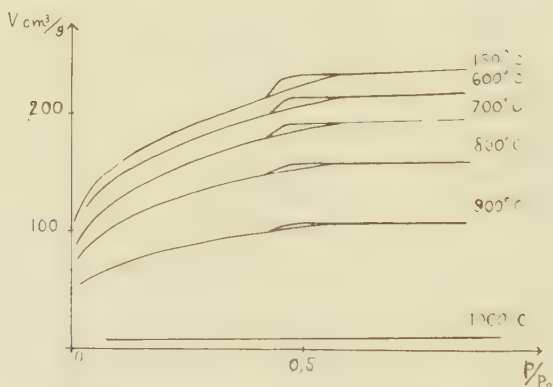


Fig. 19. — Gel P_{M_0} . Frittage sous vide.

tant toujours la durée de chaque chauffage au même temps de 6 heures. Nous avons opéré avec le gel initial d'une part, puis avec le gel chargé de $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ d'autre part.

Par chauffage sous vide (tableau XVIII, fig. 19) le gel P_{M_0} fritte graduellement, la surface spécifique et le volume poreux diminuent progressivement. Il n'y a pratiquement pas de modification de l'organisation de la texture, la forme de l'isotherme reste inchangée et le rayon moyen des pores demeure sensiblement constant.

Nous constatons sur le tableau XVIII que la présence de $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ dans le gel n'entraîne pas de changement du mode de frittage mais simplement une accélération de celui-ci. Au départ, le seuil du frittage est abaissé de $200^\circ C$ environ, puis la surface continue à diminuer et à $900^\circ C$ il y a effondrement de la texture au lieu de $1000^\circ C$ pour le gel initial.

TABLEAU XVIII

		$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.
Gel P_{M_0}	$150^\circ C$ sous vide	660	240	11,3	47,7 % de 10 à 15 Å 47,7 % de 15 à 30 Å 4,6 % > 30 Å	436	210
	$600^\circ C$ sous vide	610	220	11,2	45 % de 10 à 15 Å 48,9 % de 15 à 30 Å 6,1 % > 30 Å	383	183
	$700^\circ C$ sous vide	550	195	11,0	47,6 % de 10 à 15 Å 47,6 % de 15 à 30 Å 4,8 % > 30 Å	359	169
	$800^\circ C$ sous vide	455	160	10,9	52,7 % de 10 à 15 Å 43,2 % de 15 à 30 Å 4,1 % > 30 Å	327	148
	$900^\circ C$ sous vide	315	110	10,8	55 % de 10 à 15 Å 42 % de 15 à 30 Å 3 % > 30 Å	221	100
	$1000^\circ C$ sous vide	35	14	12,4			
Gel P_{M_0} $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+	$150^\circ C$ sous vide	660	240	11,3			
	$400^\circ C$ sous vide	600	220	11,4			
	$500^\circ C$ sous vide	540	198	11,4			
	$600^\circ C$ sous vide	510	185	11,2			
	$700^\circ C$ sous vide	415	148	11,0			
	$800^\circ C$ sous vide	105	40	11,8			
	$900^\circ C$ sous vide	5	4				

Chauffage sous pression atmosphérique. — Nous avons également effectué deux séries de chauffage sous pression atmosphérique avec le gel pur d'une part et le gel chargé de $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ d'autre part.

TABLEAU XIX

		$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	$S_{\text{calc.}}$	$V_p_{\text{calc.}}$
Gel P_{M_0}	150° C sous p. atm.	660	240	11,3	78,6 % de 10 à 20 Å 17,6 % de 20 à 40 Å 3,8 % > 40 Å	436	210
	400° C sous p. atm.	610	220	11,2			
	600° C sous p. atm.	545	198	11,3			
	700° C sous p. atm.	435	162	11,5			
	800° C sous p. atm.	115	48	12,9			
	900° C sous p. atm.	1					
Gel P_{M_0} $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+	150° C sous p. atm.	570	225	12,2	74,6 % de 10 à 20 Å 21,3 % de 20 à 40 Å 4,1 % > 40 Å	454	227
	400° C sous p. atm.	165	175	32,9	0 % de 10 à 20 Å 95,9 % de 20 à 40 Å 4,1 % > 40 Å	250	223
	500° C sous p. atm.	140	175	38,7	0 % de 10 à 20 Å 81,4 % de 20 à 40 Å 18,6 % > 40 Å	210	217
	600° C sous p. atm.	75	168	69,4	0 % de 10 à 20 Å 4,1 % de 20 à 40 Å 95,9 % > 40 Å	106	196
	700° C sous p. atm.	20	40	62,0			
	800° C sous p. atm.	9	15				

Les échantillons ont d'abord été chauffés à 150° C dans une étuve, puis à 400° C et par paliers de 100° jusqu'à 1000° C dans une ampoule ouverte. La durée du chauffage a été chaque fois limitée à 6 heures.

Pour le gel pur, nous sommes en présence (tableau XIX) d'une série

d'expériences à peu près équivalente à celle obtenue pour le gel chargé de potassium lorsque celui-ci est chauffé sous vide. Le mode de frittage est toujours identique, il n'y a pas de modification profonde de la texture du gel initial. Le frittage du gel pur est donc plus rapide sous pression atmosphérique que sous vide. Nous devons remarquer que ce

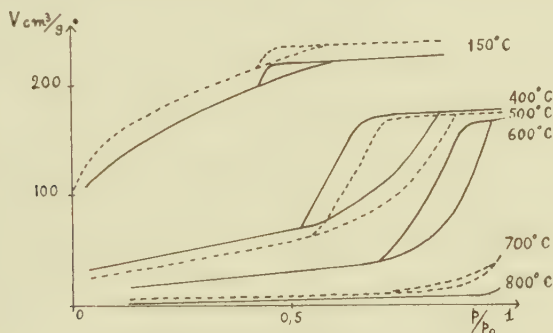


Fig. 20. — Gel P_{M_0} $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ . Frittage sous pression atmosphérique.

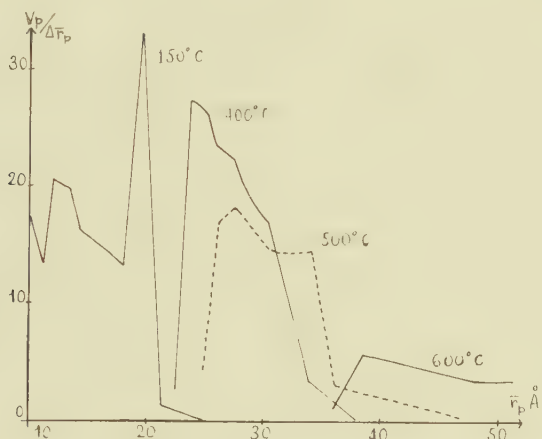


Fig. 21. — Gel P_{M_0} $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ . Frittage sous pression atmosphérique.

résultat est en désaccord avec certains résultats indiqués dans la bibliographie.

Si nous considérons maintenant le frittage sous pression atmosphérique du gel chargé de potassium, une très grande différence apparaît tout de suite (fig. 20 et 21).

A 150° C déjà, la présence de potassium entraîne un abaissement de

la surface spécifique de 660 à 570 m²/g et un abaissement du volume poreux. Cependant la forme de l'isotherme, donc la répartition des pores, demeurent toujours constantes.

Mais en élevant la température à 400° C, nous observons une soudaine modification. La surface spécifique se trouve brusquement diminuée jusqu'à 165 m²/g tandis que le volume poreux est comparative-ment moins abaissé, demeurant égal à 175 cm³ d'azote gazeux. La forme de l'isotherme est totalement transformée (fig. 20), se rapprochant du type 4 de la classification de Brunauer. Le rayon moyen des pores est agrandi et devient égal à 32,9 Å au lieu de 11,3 Å pour le gel initial.

En poursuivant le chauffage de l'échantillon, par paliers de 100°, dans l'ampoule ouverte, nous continuons à observer un frittage. L'isotherme se déforme de plus en plus, se rapprochant du type 4. L'abaissement de la surface spécifique est proportionnellement plus rapide que l'abaissement du volume poreux, ce qui entraîne un agrandissement du rayon moyen des pores au fur et à mesure de l'élévation de la température (fig. 21). Enfin à 800° C le gel ne possède à peu près plus de surface 9 m²/g.

Toutefois, si nous considérons d'une part cette importante altération à 400° C de la texture du gel chargé de potassium et si nous considérons d'autre part le fait que le frittage du gel pur est plus rapide sous pression atmosphérique que sous vide (résultat contraire à ceux indiqués dans la bibliographie), nous sommes amenée à penser que ce n'est pas le seul effet d'un chauffage à l'air que nous observons, mais l'action combinée de la vapeur d'eau et de la chaleur. En effet, à partir de 400° C, afin d'éviter de trop nombreuses manipulations, le gel a été chauffé directement dans l'ampoule qui sert aux mesures d'adsorption. Pendant le chauffage, l'échantillon désorbe donc à travers un capillaire très étroit, les gaz s'échappent mal et le gel se trouve maintenu dans une atmosphère sursaturée de vapeur d'eau. Nous avons déjà fait une remarque analogue et signalé l'importance des conditions de dégazage au cours de l'étude des altérations possibles d'un gel chargé d'aluminium.

Afin de vérifier cette hypothèse de l'action possible de la vapeur d'eau, nous avons reconsidéré un échantillon chargé de K⁺ et traité à 150° C sous pression atmosphérique, puis nous l'avons chauffé à 400° C sous un courant de gaz inerte, l'azote ; ce courant avait pour but d'empêcher les gaz désorbés de stagner dans l'ampoule au-dessus du gel. Nous n'observons dans ce cas à peu près pas de frittage, la surface spécifique passe seulement de 510 à 490 m²/g, le volume poreux de 200 à 195 cm³ d'azote gazeux. La forme de l'isotherme n'est pas modifiée, c'est donc bien la vapeur d'eau qui est à l'origine des altérations observées précédemment.

Si nous considérons à nouveau cette isotherme du gel chargé de potassium et chauffé à 400° C sous pression atmosphérique, nous constatons que nous sommes encore en présence d'un cas où les valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques et des volumes poreux ne coïncident pas du tout entre elles, l'écart entre les surfaces atteignant 50 p. 100. D'autre part l'état de la texture ainsi formée paraît au premier abord assez stable. En effet, le frittage observé sous pression atmosphérique n'est pas très rapide ni violent.

Nous plaçant dans les mêmes conditions, nous avons essayé de reproduire un autre échantillon possédant les mêmes caractéristiques et nous avons parfaitement réussi. Donc cette forme est très reproductible. Nous appellerons S₂ cet échantillon que nous étudierons à nouveau par la suite. Nous pouvons toutefois signaler dès maintenant la parfaite stabilité de la texture formée.

En effet, nous avons chauffé cet échantillon S₂ par paliers de 100°, mais cette fois-ci sous vide. La stabilité est vraiment remarquable (tableau XX). Ce n'est qu'à 800° C que la surface spécifique est légèrement abaissée et encore de 18 p. 100 seulement. A 900° C nous observons un effondrement complet et brutal, il ne reste plus de surface.

TABLEAU XX

	S m ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.
Échantillon S ₂ 400° C sous p. atm.	165	190	35,6	16 % de 20 à 30 Å 75,1 % de 30 à 40 Å 8,9 % > 40 Å	218	223
500° C } sous 600° C } vide 700° C }	155	185	37,0	16,6 % de 20 à 30 Å 77,3 % de 30 à 40 Å 6,1 % > 40 Å	216	222
800° C sous vide	135	172	39,4	28,6 % de 20 à 30 Å 66,7 % de 30 à 40 Å 4,7 % > 40 Å	210	213
900° C sous vide	0					

Nous avons, d'autre part, essayé de comprimer cet échantillon S₂. Même sous une pression de 6 500 kg/cm² aucune transformation n'apparaît. Or, nous avons constaté dans les chapitres précédents qu'un gel P_{M₀} chargé de potassium pouvait être comprimé, d'une part, et, d'autre part, que la compression d'un gel déshydraté, si elle était plus difficile que celle du gel initial, était cependant réalisable. L'impossi-

bilité d'obtenir des pastilles est donc bien spécifique du cas considéré et confirme bien son extrême stabilité.

Chauffage sous courant de gaz inerte (Tableau XXI). — Nous avons également étudié le frittage du gel P_{M_0} pur et du gel P_{M_0} chargé de $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ en pratiquant le chauffage sous un courant de gaz inerte, l'azote.

TABLEAU XXI

		$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$
Gel P_{M_0}	150° C sous pression N_2	660	240	11,3
	400° C sous pression N_2	640	232	11,2
	500° C sous pression N_2	630	228	11,2
	600° C sous pression N_2	595	214	11,1
	700° C sous pression N_2	545	194	11,0
	800° C sous pression N_2	455	165	11,2
	900° C sous pression N_2	335	120	11
Gel P_{M_0} $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+	1 000° C sous pression N_2	2	3	
	150° C sous pression N_2	595	245	12,7
	400° C sous pression N_2	550	222	12,5
	500° C sous pression N_2	525	210	12,4
	600° C sous pression N_2	430	175	12,6
	700° C sous pression N_2	360	145	12,5
	800° C sous pression N_2	100	36	11,2
	900° C sous pression N_2	0	2	

Dans ces conditions, le frittage du gel initial est identique à celui observé lors du chauffage du gel sous vide.

Pour le gel chargé de $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+ le frittage est un peu plus rapide lorsque l'échantillon est chauffé sous courant d'azote que lorsqu'il est chauffé sous vide.

Mais dans ces deux séries d'expériences, l'abaissement de la surface spécifique et du volume poreux est progressif, sans modification de la forme de l'isotherme, donc de la répartition des pores.

Conclusions.

Nous pouvons conclure dès à présent de ces différentes expériences qu'il existe une concentration-limite de cation fixé sur un gel pour laquelle aucune transformation de la texture n'est décelée à 150° C sous vide mais apparaît à plus haute température.

Alors qu'un cation adsorbé à assez forte concentration sur un gel provoque un effondrement de la surface spécifique et un abaissement

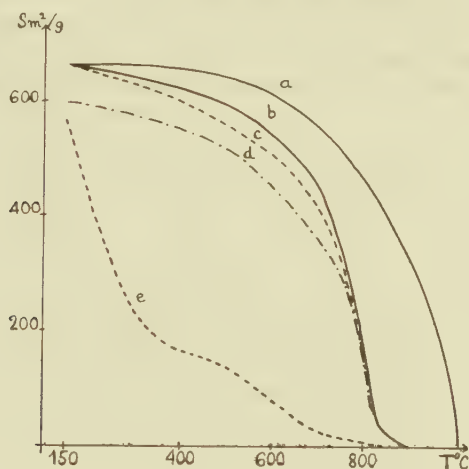


Fig. 22. — Gel P_{M_0} . Abaissement de la surface en fonction de la température,

- a) Chauffage sous vide et sous courant d'azote ;
- b) Chauffage sous pression atmosphérique ;
- c) 0,85.10⁻⁴ ion g/g K⁺
- d) Chauffage sous vide ; e) Chauffage sous pression atmosphérique.

du volume poreux à basse température, un cation adsorbé à une concentration inférieure ou égale à la concentration limite entraîne une accélération du frittage du gel (fig. 22). Un gel contenant une impureté fritte plus rapidement sous vide que s'il est pur et encore plus rapidement sous courant d'azote. Mais si la vitesse de frittage est augmentée, par contre le mode de frittage ne subit pas de modification.

C'est seulement lors d'un chauffage dans un air humide que la texture du gel est profondément perturbée. Nous constatons alors la forte altération provoquée par l'action combinée de l'eau et de la chaleur. Nos résultats rejoignent d'ailleurs et sont tout à fait en accord avec les travaux de J. H. de Boer et J. M. Vleeskens sur un traitement hydrothermique des gels de silice. La texture obtenue ici en présence de

potassium possède trois propriétés caractéristiques : 1) une grande reproductibilité ; 2) une stabilité remarquable ; 3) un exemple très net de désaccord des valeurs calculées et mesurées. Nous étudierons à nouveau cet échantillon ultérieurement.

Comme dans les chapitres précédents, nous constatons tout au long de ces différentes expériences une non-concordance fréquente entre les valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques et des volumes poreux.

Nous remarquons toutefois que pour le gel initial la surface calculée est très inférieure à la surface mesurée, même si l'on prolonge les calculs au-delà du domaine de la condensation capillaire, jusqu'à des pressions relatives égales à 0,1. Au fur et à mesure que l'isotherme est transformée par traitement du gel (tableau XXII), la valeur calculée

TABLEAU XXII

		S_{BET}	S calc. à fin hystérésis	S calc. $p/p_0 = 0,1$
Gel P_{M_0}		660	88	436
$1,2 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	150° C sous vide	360	255	395
	400° C sous vide	325	163	334
	150° C sous p. atm.	120	213	
$0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g/g K^+	150° C sous p. atm.	570	110	454
	400° C sous p. atm.	165	250	
	500° C sous p. atm.	140	210	
	600° C sous p. atm.	75	106	

augmente et se rapproche de la valeur mesurée ; il arrive au moment où elle est égale à la valeur mesurée, puis elle continue à croître et nous obtenons des valeurs calculées jusqu'à 77 p. 100 supérieures aux valeurs mesurées. Nous reconsidérerons ces observations ultérieurement afin de les discuter.

CHAPITRE IV

Isothermes irrégulières.

Nous avons obtenu fréquemment au cours des chapitres précédents des courbes isothermes pour lesquelles les valeurs calculées des surfaces spécifiques et des volumes poreux ne coïncidaient pas avec les valeurs déterminées expérimentalement. Les calculs étaient alors effectués selon la méthode de Pierce utilisant la multicouche de Halsey, méthode considérée comme la mieux appropriée selon une publication antérieure (20).

Nous avons vu que dans le cas des gels microporeux, les valeurs calculées étaient inférieures aux valeurs mesurées et nous avons expliqué ce phénomène par l'existence de pores de dimensions trop faibles pour intervenir dans les calculs, même si ceux-ci étaient prolongés jusqu'à des pressions relatives égales à 0,1.

Mais, par ailleurs, nous avons rencontré de nombreux cas pour lesquels les valeurs calculées étaient supérieures aux valeurs mesurées. Nous avons constaté qu'en effectuant les calculs suivant deux autres méthodes utilisant des multicouches différentes, les résultats n'étaient pas meilleurs. Les écarts observés ne semblaient donc pas provenir du choix de la multicouche.

Nous avons retenu au cours de nos expériences deux cas assez caractéristiques de cette catégorie d'isothermes irrégulières : S_1 échantillon de verre microporeux fortement chargé de potassium et S_2 échantillon de gel P_{m_0} dont la texture a été grandement altérée par la présence de $0,85 \cdot 10^{-4}$ ion g. g K^+ et par un chauffage à 400°C dans un air humide. Pour ces deux échantillons, l'écart existant entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées des surfaces spécifiques est de l'ordre de 30 p. 100.

Nous avons étudié ces courbes en balayant le domaine d'hystérésis suivant la méthode connue dans la bibliographie anglo-saxonne sous le nom de « scanning ». Nous avons effectué les calculs de distribution de pores de différentes manières sur les courbes de balayage et sur la courbe d'adsorption afin d'essayer d'obtenir une meilleure représentation de l'état de la texture.

L'échantillon S_1 est relativement instable, sa courbe isotherme tend à se déformer, le volume poreux s'agrandissant au fur et à mesure du balayage (fig. 23 *a*, *b*).

Dans les deux cas S_1 et S_2 , les courbes de balayage, tant en adsorption qu'en désorption indiquent que la distribution des pores est relative-

vement hétérogène. Les courbes de balayage-désorption ont une allure analogue à la courbe de désorption, la pente est très faible pendant un

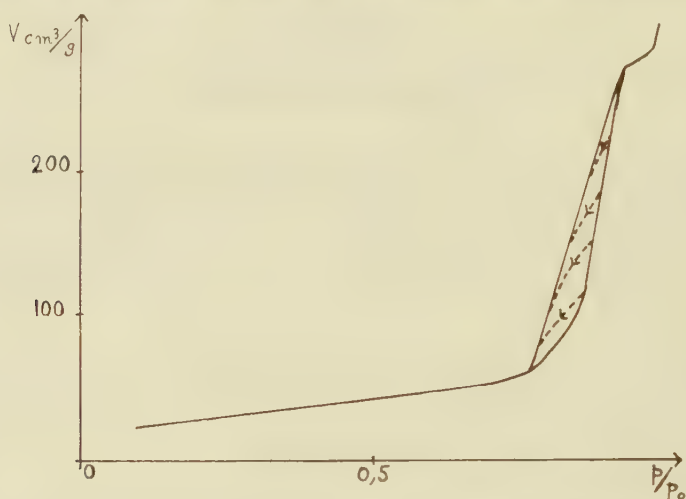


Fig. 23 a. — Échantillon S_1 . Courbes de balayage-désorption.

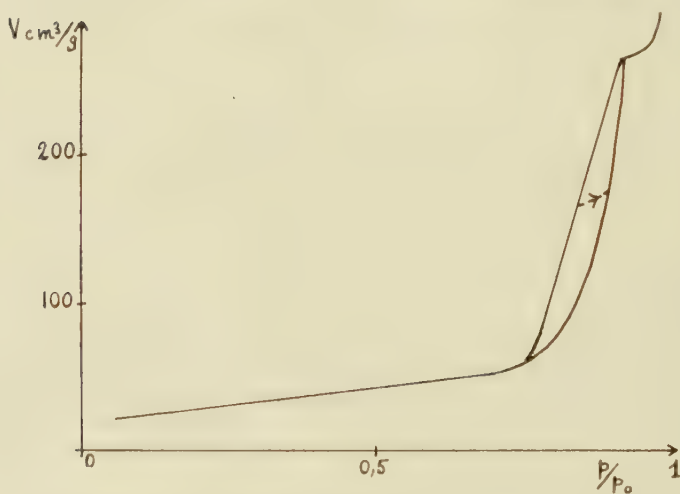


Fig. 23 b. — Échantillon S_1 . Courbes de balayage-adsorption.

certain temps, puis elle augmente rapidement lorsque la pression relative est proche de celle correspondant à la fin du domaine d'hystérésis.

Nous allons considérer plus particulièrement l'échantillon S_2 qui est très stable et dont le domaine d'hystérésis est plus large, les courbes étant alors plus nettes (tableau XXIII) (fig. 24a, b).

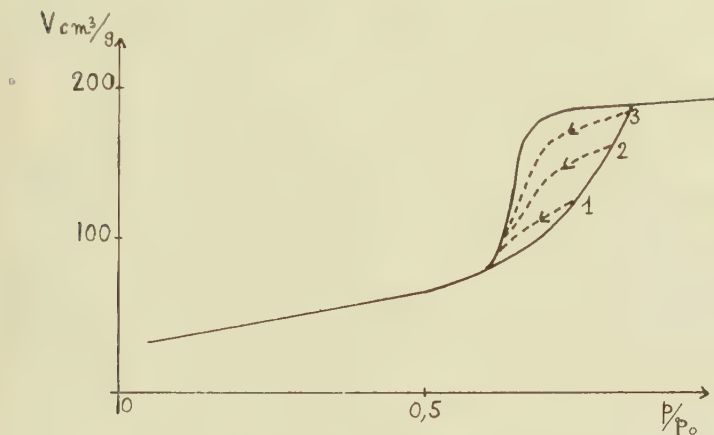


Fig. 24 a. — Échantillon S_2 . Courbes de balayage-désorption.

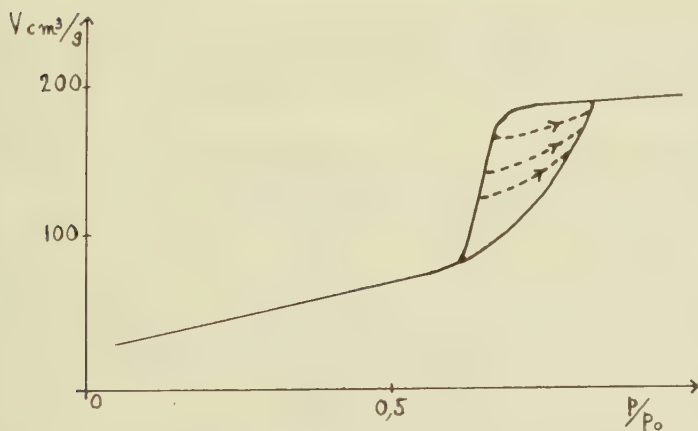


Fig. 24 b. — Échantillon S_2 . Courbes de balayage-adsorption.

Il nous apparaît que, en accord avec certains travaux tels que ceux de J. H. de Boer (26), la meilleure interprétation du phénomène est une intercommunication des pores qui fausse le calcul de distribution. En effet, les pores se vident à une pression correspondant à leur rayon

TABLEAU XXIII

	S m ² /g	V _p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V _p calc.	Écart surface
Échantillon S ₂	165	190	35,6	16 % de 20 à 30 Å 75,1 % de 30 à 40 Å 8,9 % > 40 Å	218	223	+ 32 %
Courbe d'adsorption				3,4 % de 20 à 30 Å 27,4 % de 30 à 40 Å 64 % de 40 à 60 Å 5,2 % > 60 Å	123	175	- 25 %
Courbe balayage- désorption 1				29,5 % de 20 à 30 Å 55,8 % de 30 à 40 Å 14,7 % > 40 Å	84	90	- 49 %
Courbe balayage- désorption 2				18,7 % de 20 à 30 Å 60,6 % de 30 à 40 Å 20,7 % > 40 Å	143	157	- 13 %
Courbe balayage- désorption 3				14,1 % de 20 à 30 Å 72,2 % de 30 à 40 Å 13,3 % > 40 Å	181	195	+ 10 %

d'ouverture. Donc si l'orifice est plus étroit que le corps même du pore, le rayon apparent de celui-ci est évalué à une valeur inférieure à la réalité et la surface calculée d'après la formule $S = \frac{31 V_p}{r_p}$ est trop grande.

Nous pouvons nous représenter un schéma approximatif de la texture en faisant un calcul mathématique rapide.

Le gel P_{M₀} a une surface spécifique B. E. T. de 165 m²/g et un volume poreux de 190 cm³ d'azote gazeux. La courbe de distribution des pores construite à partir des calculs effectués sur la branche de désorption de l'isotherme indique l'existence de pores de rayon moyen de 27 à 36 Å, le maximum étant situé à 30 Å. La courbe construite à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme indique un maximum de rayon moyen de 40 à 60 Å, soit de 50 Å.

On peut donc imaginer des pores intercommunicants dont le rayon moyen le plus grand est 50 Å et le rayon moyen le plus petit est 30 Å.

Si nous considérons maintenant les valeurs calculées à partir des courbes de balayage, la courbe 2 est la courbe qui donne la surface calculée la plus proche de la valeur B. E. T. 165 m²/g. Cette courbe 2 indique 34,9 p. 100 de pores supérieurs à 36 Å avec une surface calculée de 145 m²/g. Une simple règle de trois donne pour une surface de

165 m²/g 39,7 p. 100 de pores supérieurs à 35 Å; 39,7 p. 100 du volume total 190 cm³ correspondent à 75,4 cm³ d'azote gazeux.

En calculant la surface d'après la formule $S = \frac{31 V_p}{r_p}$ et en considérant que 39,7 p. 100 des pores sont de 50 Å de rayon moyen et le reste de 30 Å de rayon moyen :

$$S = \frac{31 \times 75,4}{50} + \frac{31 \times 114,6}{30} = 165,1 \text{ m}^2/\text{g}.$$

La surface calculée est alors identique à la surface mesurée.

Ceci n'est qu'une image théorique et ne peut évidemment pas représenter exactement la réalité; en effet, d'une part, les pores ont sans doute des formes géométriques plus ou moins compliquées et, d'autre part, les courbes de balayage indiquent tout de même une certaine hétérogénéité dans les dimensions. En tout cas, nous avons une preuve du fait que le phénomène d'intercommunication des pores peut être à la base des écarts observés.

Nous devons maintenant examiner un exemple de courbe, pour lequel, en l'état actuel de nos expériences, nous ne pensons pas pouvoir expliquer mais seulement signaler le comportement anormal (tableau XXIV, fig. 25).

Nous avons vu que le verre microporeux attaqué avec de l'acide fluorhydrique dilué ou bien chargé d'une certaine concentration de potassium était caractérisé par une courbe isotherme indiquant deux domaines de porosité.

Dans le cas d'un échantillon de verre chargé de $0,98 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K⁺, la surface spécifique et le volume poreux ont respectivement pour valeurs 92 m²/g et 200 cm³ d'azote gazeux, tandis que les valeurs calculées sont de 133 m²/g et 239 cm³ d'azote gazeux. L'écart entre les surfaces est donc de 44 p. 100.

Nous avons repris cet échantillon vieilli d'un an. Comme toujours lorsqu'un gel, renfermant un cation, vieillit, nous constatons une diminution de 30 p. 100 environ de la surface spécifique qui devient égale à 68 m²/g. Mais dans ce cas, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, le volume poreux est légèrement abaissé à 187 cm³ d'azote gazeux, tandis que les domaines d'hystérésis se trouvent situés aux mêmes valeurs de pressions relatives. La courbe isotherme reste du même type qu'auparavant, mais encore mieux définie, les deux domaines sont plus marqués et plus distincts (fig. 25).

Nous avons ici encore tracé les courbes de balayage. Ces essais se sont révélés assez délicats, l'isotherme ayant tendance à se déformer. Nous pouvons cependant en tirer deux conclusions : la distribution des

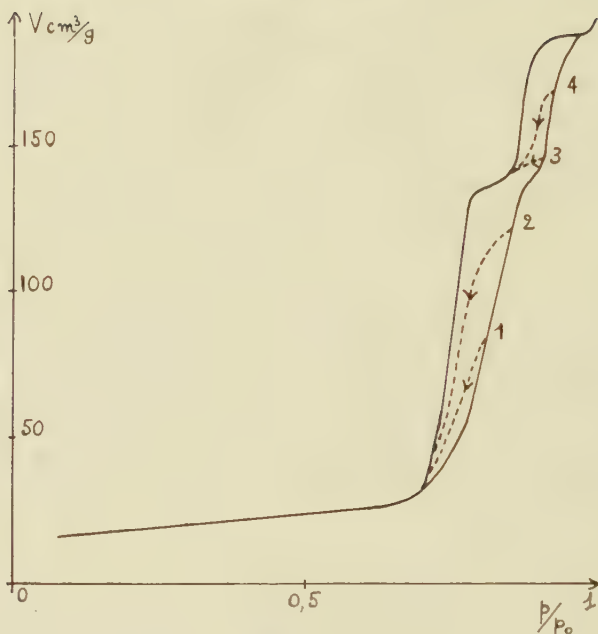


Fig. 25.

pores est relativement hétérogène, mais surtout les deux domaines de porosité sont distincts et indépendants

Enfin, nous sommes en présence d'un cas absolument anormal au point de vue correspondance des valeurs calculées et mesurées. La surface spécifique calculée sur la courbe de désorption de l'isotherme est de 105 p. 100 supérieure à la surface mesurée tandis que la surface calculée sur la courbe d'adsorption de l'isotherme est de 38 p. 100 supérieure à la surface mesurée. C'est la première fois que nous notons un écart aussi important que 105 p. 100 mais c'est aussi la première fois que la surface calculée sur la courbe d'adsorption est supérieure à la valeur mesurée, ce qui semble à première vue assez inexplicable.

Si l'on imagine comme précédemment que des pores sont en intercommunication et si l'on veut obtenir mathématiquement une surface calculée identique à la surface B. E. T., il faut admettre que plus de 90 p. 100 du volume poreux est formé de pores de très grandes dimensions se vidant par des orifices étroits. Sachant que le pore a un grand volume pour une faible surface, l'image qui vient alors à l'esprit est celle d'une sphère avec petite ouverture. Mais dans le cas de pores sphériques, la surface vaut $S = \frac{3V}{r}$ et non $S = \frac{2V}{r}$, formule employée

TABLEAU XXIV

	$S \text{ m}^2/\text{g}$	V_p	$r = \frac{2V}{S}$	Distribution des pores	S calc.	V_p calc.	Écart surfaces
Verre microporeux $0,98 \cdot 10^{-3}$ ion g/g K^+	92	200	67,3	2,9 % de 20 à 40 Å 59,0 % de 40 à 60 Å 38,1 % de 60 à 100 Å	133	239	44 %
Échantillon vieilli d'un an	68	187	85,2	71,6 % de 40 à 60 Å 1,2 % de 60 à 80 Å 27,2 % > 80 Å	140	242	105 %
Courbe d'adsorption				22,1 % de 40 à 60 Å 29,9 % de 60 à 80 Å 10,8 % de 80 à 100 Å 37,2 % > 100 Å	94	221	38 %
Courbe de balayage 1				90 % de 40 à 60 Å 10 % de 60 à 80 Å	65	99	— 4 %
Courbe de balayage 2				88 % de 40 à 60 Å 12 % de 60 à 80 Å	100	155	47 %
Courbe de balayage 3				92,2 % de 40 à 60 Å 3,6 % de 60 à 80 Å 4,2 % > 80 Å	129	195	88 %
Courbe de balayage 4				79,9 % de 40 à 60 Å 2,2 % de 60 à 80 Å 17,9 % > 80 Å	137	224	101 %

pour des pores cylindriques. La surface calculée serait dans ce cas encore plus grande que celle calculée pour des pores non sphériques, alors que celle-ci est déjà trop élevée.

Il paraît donc difficile d'expliquer le phénomène observé. Des expériences complémentaires sont nécessaires, notamment des adsorptions de gaz ayant des molécules de taille différente de celle de l'azote.

Conclusions.

En résumé, nous pensons donc que lorsque les valeurs calculées des surfaces spécifiques et des volumes poreux sont supérieures aux valeurs mesurées, cet écart entre les valeurs est la conséquence de l'existence dans la texture du gel de silice de pores en intercommunication.

Nous signalons, d'autre part, l'existence de cas où l'application des méthodes utilisées ne convient pas : soit que la mesure B. E. T. soit erronée (par exemple s'il existe des pores où pour une raison ou une autre l'azote ne peut pas pénétrer), soit que les méthodes de calcul appliquées dans l'état actuel ne permettent pas une juste représentation de l'état de la texture.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'ensemble des différentes expériences que nous avons évoquées au cours de ce mémoire, nous a montré que de nombreux facteurs pouvaient influencer la stabilité de la texture des gels de silice.

Il est connu que la texture d'un gel de silice dépend de son mode de préparation et qu'une fois la gelée formée, ses conditions de séchage et de vieillissement ont une influence certaine sur l'état final de la texture. Ainsi, à partir d'une même gelée, on obtient, soit le gel P, en séchant cette gelée préalablement broyée en petits morceaux, soit le gel P_M, en séchant ladite gelée en blocs compacts de 3 à 5 cm d'arête; dans ce cas le gel P_M est mieux défini et plus microporeux que le gel P.

Nous avons constaté que la présence à des concentrations notables de cations étrangers dans le gel provoquait de profondes perturbations de la texture et que la présence d'impuretés pouvait entraîner de sensibles altérations du solide dans certaines conditions. D'autre part, le vieillissement du gel intervient également. Ainsi, en accord avec de nombreuses publications russes (13) (14) (15), nous avons vérifié qu'un rinçage alcalin (cas des gels A ou B) provoquait un élargissement des cavités du gel.

Au cours des années, la texture d'un tel gel continue à se modifier. Utilisant la préparation de gel A (pH 10,6) de Y. Carteret, nous avons obtenu après un vieillissement de plusieurs années une surface de 36 p. 100 inférieure à celle mentionnée par cet auteur (27), tandis que le rayon moyen des pores était considérablement agrandi.

D'autre part, lors de la formation du gel, la polycondensation se fait à un degré plus ou moins poussé et la rigidité de la texture est liée à ce degré de polycondensation. Ce fait est particulièrement mis en évidence par les expériences de compression qui ont montré qu'un xérogel plus polycondensé était beaucoup moins facilement modifié, donc plus stable, qu'un aérogel moins polycondensé; la texture de ce dernier est beaucoup plus souple et peut subir des abaissements très importants de son volume poreux et de son rayon moyen des pores sous l'action de la pression.

Nous avons également constaté l'influence considérable des conditions de chauffage sur la texture du gel de silice sec lors de son utilisation. Le gel fritte plus vite en atmosphère humide que sous vide et fritte également plus vite s'il contient des impuretés que lorsqu'il est pur. Enfin, si on chauffe dans un air contenant de l'humidité un gel impur, les perturbations de sa texture sont très importantes.

Lorsque l'on cherche à se représenter un gel de silice, deux modèles sont généralement proposés: soit une masse solide creusée de cavités,

soit un assemblage plus ou moins compact de particules dont les vides interstitiels forment les pores. Un troisième modèle a été discuté par Goodman et Gregg (3) qui ont imaginé un schéma géométrique où le gel serait formé d'un empilement de cubes dans lesquels il existerait des sites vacants.

Il a été vérifié, par exemple au microscope électronique, que des aérogels tels que le gel F étaient formés par un assemblage de particules. Le volume poreux d'un tel gel est considérablement plus grand que celui d'un xérogel. En observant les différents gels utilisés dans notre étude classés par ordre décroissant des volumes poreux et des rayons moyens des pores (tableau XXV) nous pouvons considérer que les gels sont formés ou de particules distinctes éloignées (gel F, gel E), ou de particules plus rapprochées reliées par des ponts (gel A, gel B), ou enfin de particules accolées, formant un système plus compact ; c'est le cas des gels microporeux qui peuvent être considérés comme des masses creusées de cavités.

TABLEAU XXV

	S_{BET}	V_p ml	$\overline{r_p}$	Rayons des particules
Gel F	290			47 Å
Gel E (pH 5,6)	90	1,53	341,0	150 Å
Gel A (pH 10,6)	145	0,70	97,2	94 Å
Gel B	325	0,73	44,8	42 Å
Gel P	770	0,55	14,3	18 Å
Gel P _{M₀}	660	0,37	11,3	20,7 Å

Nous allons essayer d'imaginer le mécanisme des différentes altérations de la texture observées précédemment.

L'acide fluorhydrique provoque la dissolution partielle de la silice des particules ou des ponts les reliant. De même, il y a dissolution des particules ou des ponts lors de la fixation de cation sur un gel, soit qu'il y ait formation d'un silicate superficiel soluble, soit que le cation entre dans le réseau du gel par formation d'un verre (hypothèse préconisée par C. Mougey, J. François-Rossetti, B. Imelik (16), s'appuyant sur les travaux de Warren et de ses collaborateurs relatifs à la structure des

verres silico-alcalins). Cette image est peut-être plus conforme à la réalité car elle s'accorde mieux avec les différences constatées entre les altérations provoquées par Na^+ , K^+ , d'une part, Ca^{++} d'autre part, et enfin par Mg^{++} , Fe^{+++} , B^{+++} .

Nous sommes arrivée au Chapitre IV à la conclusion que lorsque les surfaces calculées sont supérieures aux surfaces mesurées, il existe dans la texture du gel des pores en intercommunication. Nous avons remarqué d'autre part que l'acide fluorhydrique de même que la fixation en quantité croissante de cation sur un gel provoquaient une augmentation du rapport $\frac{\text{surface calculée}}{\text{surface mesurée}}$ de valeurs inférieures à 1 à des valeurs supérieures à 1. Ceci tendrait à donner une nouvelle preuve que l'action progressive de l'acide fluorhydrique ou de cation provoque une dissolution également progressive des particules ou des ponts reliant ces particules, créant ainsi de plus en plus de pores en intercommunication. Cette dissolution peut aussi bien provoquer un élargissement de certaines cavités liées à d'autres de dimensions inférieures, entraînant ainsi de plus en plus d'écart entre les valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques.

Cependant, le mécanisme de cette action de cation adsorbé reste encore quelque peu obscur. En effet, nous avons remarqué que ce que nous observions parfois, ce n'était pas la seule action du cation, mais une action combinée du cation et de l'eau. Or, il est difficile de préciser la part de l'action de l'eau, l'adsorption de cation étant toujours effectuée en solution aqueuse. D'autre part, par action d'un sel tel que le fluorure de sodium, nous avons constaté que l'action du cation peut être atténuée par la présence de l'anion. Ceci tendrait donc à prouver que les actions du cation Na^+ d'une part et de l'anion F^- d'autre part ne sont pas équivalentes. Il paraît actuellement assez difficile de connaître avec précision le mécanisme des altérations de texture que nous avons observées.

Nous avons constaté que lorsqu'un gel chargé de cation vieillit sa surface spécifique diminue et le rayon moyen de ses pores augmente. Ceci conduit à penser que, au cours du vieillissement du gel, il y a une réorganisation des particules, correspondant à un éclatement des parois des petits pores. Il en résulte une uniformisation de la dimension moyenne des rayons des cavités, cette valeur moyenne tendant à augmenter. Le phénomène d'intercommunication doit donc alors s'atténuer. En effet, dans le cas de l'échantillon de verre microporeux S_1 vieilli (tableau IV), nous constatons que la surface calculée n'est plus que de 18 p. 100 supérieure à la surface spécifique mesurée au lieu de 31 p. 100 pour l'échantillon S_1 initial.

L'influence de la compression sur les gels de silice est très nette : sous l'action de la pression, il y a rapprochement des particules du gel entre elles.

Ce rapprochement des particules lié à l'existence de pores en intercommunication permet d'expliquer les variations observées entre les écarts des valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques. Considérons, par exemple, le cas simple du gel E (tableau XII). Le rapprochement de certaines particules provoque la formation de pores plus petits reliés à des cavités non encore affectées par la compression. Celles-ci doivent alors lors de la désorption se vider par des orifices plus étroits, donc l'écart entre les surfaces augmente. Ensuite, il peut y avoir rapprochement des particules non encore déplacées, ce qui diminue l'amplitude des écarts entre les rayons moyens des différentes cavités. Partant, il y a alors diminution de l'écart des surfaces.

Le phénomène de frittage d'un gel microporeux paraît plus difficile à expliquer. Par élévation de température, il y a élimination sous forme d'eau des groupements OH du gel avec abaissement corrélatif du volume poreux et de la surface. Or, le rayon moyen des pores demeure inchangé. Il faut donc admettre qu'il y a à la fois disparition de particules et de cavités, par exemple par fusion partielle, une partie des particules remplissant les cavités qu'elles délimitaient. Lors d'un chauffage sous atmosphère humide, la présence d'une trace de vapeur d'eau facilite cette fusion. Cette action est réellement due à la seule vapeur d'eau et non au fait de l'existence d'une atmosphère gazeuse au-dessus du gel, car, sous courant d'azote, le frittage est analogue au frittage sous vide. Un phénomène analogue a été signalé par W. G. Schlaffer, C. Z. Morgan et J. W. Wilson (28) sous le nom de « self steaming » de catalyseurs mixtes silice-alumine. Lorsqu'un gel contient une impureté, par exemple un cation, ce cation fixé sur le gel provoque également un abaissement du point de fusion et la vitesse de frittage est accélérée par rapport à celle du gel pur. Mais il est plus difficile d'interpréter l'importante altération de texture observée lors du chauffage d'un gel impur dans une atmosphère humide. Nous avons observé alors un important abaissement de surface, tandis que le rayon moyen des pores est considérablement agrandi. La fusion des particules est ici d'autant plus facile qu'il y a à la fois présence de cation et de vapeur d'eau ; d'autre part, il doit y avoir aussi fusion de certaines particules sans contraction du squelette, ce qui permet alors un agrandissement du rayon moyen des cavités. Il est également possible qu'il y ait un phénomène de transport de la matière par formation, sous l'action de la vapeur d'eau, d'un composé volatil de silice. Cette hypothèse a été avancée par certains auteurs (29) à l'occasion du frittage de gel en présence d'eau. Cependant, nous pensons qu'il s'agit ici plutôt d'un phénomène de fusion en raison de la pré-

sence du cation. Nous avons remarqué l'extrême stabilité de cet état, soit à un chauffage sous vide, soit à une compression. Nous avons signalé par ailleurs qu'un gel déshydraté était plus stable et se comprimait moins facilement que le gel initial. L'élimination des groupements oxydriles du gel entraîne donc la formation d'un squelette plus rigide, donc plus difficile à comprimer. Mais ce squelette est encore plus rigide quand il existe un cation à l'intérieur du réseau. Il est fort possible que la texture d'un tel échantillon soit très proche de celle d'un vrai verre.

Nous terminerons en faisant quelques remarques concernant les techniques expérimentales employées. Nous avons signalé que les calculs de distribution de pores utilisés ne donnaient pas toujours une juste représentation de l'état de la texture; ainsi, lors d'un phénomène d'intercommunication de pores dont les rayons moyens sont de dimensions très différentes, la valeur calculée de la surface spécifique est trop élevée. Il est possible d'ailleurs que le phénomène d'intercommunication existe fréquemment sans être décelé lorsque les rayons moyens des cavités sont assez rapprochés ou faibles.

Inversement, nous avons observé de nombreux exemples (gels microporeux notamment) pour lesquels la surface calculée est très inférieure à la valeur mesurée. Nous avons admis dans ce cas l'existence de pores de dimensions inférieures à $10 \text{ \AA}$ dont on ne tient pas compte dans les calculs. Mais il nous faut alors remarquer que lorsqu'on atteint un écart de 30 p. 100 entre les valeurs calculées et mesurées des surfaces, l'utilisation de l'équation de B. E. T. pour la mesure de la surface n'est plus valable dans tout le domaine des pressions relatives considérées habituellement. C'est le cas du gel P_{M_0} pour lequel la surface calculée est de 34 p. 100 inférieure à la surface mesurée. Au-dessus de la pression relative 0,18, les points divergent de la transformée linéaire de B. E. T. De même, au fur et à mesure de la compression du gel P (tableau XV), l'écart des surfaces calculées et mesurées passe progressivement de — 13 p. 100 pour le gel initial à — 34 p. 100 pour le gel comprimé à 6 500 kg/cm^2 . Pour ce dernier échantillon dont la courbe isotherme est tout à fait comparable à celle du gel P_{M_0} , nous avons aussi constaté une limite du domaine de validité de l'équation B. E. T.

Nous en arrivons donc à la conclusion que lorsqu'on observe de grands écarts entre les valeurs calculées et mesurées des surfaces spécifiques, écarts qui peuvent être d'ailleurs soit dans un sens, soit dans l'autre, il faut appliquer avec une grande précaution les méthodes usuelles, car il est possible que l'on commette des erreurs importantes. Nous pensons donc qu'une nouvelle étude est à faire afin de contrôler la valeur des méthodes utilisées, en mesurant les surfaces et les volumes poreux différemment, et en effectuant des adsorptions de gaz dont les molécules auraient une taille différente de celle de l'azote.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. BASTICK. — *Thèse Nancy*, 1958.
- (2) MYRON, MALANCHUK et Edward B. STUART. — *Ind. and Eng. Chemistry*, 1958, **50**, n° 8.
- (3) J. F. GOODMAN et S. J. GREGG. — *J. of Chem. Soc.*, 1959, **3**, 694.
- (4) J. GALLARD-HASID, H. JAMES et B. IMELIK. — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 608.
- (5) J. H. DE BOER et J. M. VLEESKENS. — *Proc. Kon. Ned. Akad. V. Wetensch.*, 1957, **60**, 234.
- (6) L. K. FREIDLIN, L. F. VERETCHAGUIN, E. NEIMARK, I. U. NOUMANOV et R. U. SCHEINFELD. — *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1953, n° 5.
- (7) P. ZWIETERING. — *Proc. 3rd Int. Symp. on Reactivity of Solids*, Madrid, 1956.
- (8) A. V. KISELEV. — *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1954, **98**, 431.
- (9) A. DE PRADEL et B. IMELIK. — *C. R.*, 1956, **242**, 122.
- (10) B. IMELIK et Y. CARTERET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **48**, 864.
- (11) L. S. BIRKS et J. H. SCHULMAN. — *Am. Mineralogist*, 1950, **35**, 1035.
- (12) D. A. BAILEY. — *Am. Mineralogist*, 1949, **34**, 601.
- (13) NEIMARK et SLINJAKOVA. — *Kolloid. Zhur. S. S. S. R.*, 1956, **18**, 2, 219; 1958, **20**, 1, 84.
- (14) VYSOTSKIY et SCHAAL. — *Kolloid. Zhur. S. S. S. R.*, 1958, **20**, 1, 29.
- (15) NEIMARK et SLINJAKOVA. — *Dokl. Akad. Nauk Ukr. S. S. S. R.*, 1955, 469.
- (16) C. MOUGEY, J. FRANÇOIS-ROSSETTI et B. IMELIK. — *The structure and properties of porous materials*, Bristol, 1958, 266 (Butterworths Scientific Publications).
- (17) Y. CARTERET et B. IMELIK. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **21**, 65.
- (18) P. H. EMMETT. — *Catalysis I* (Reinhold publishing corporation).
- (19) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- S. BRUNAUER. — *The adsorption of gases and vapors*. Oxford Univ. Press, 1945.
- (20) B. IMELIK et J. FRANÇOIS-ROSSETTI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **24**, 153.
- (21) C. PIERCE. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 149.
- (22) C. D. HALSEY. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 931.
- (23) R. MONTARNAL. — *J. de Phys.*, 1953, **14**, 732.
- (24) C. J. PLANK. — *Catalysis I*, 1954.
- (25) J. REPA. — *J. Chim. Appliquée*, 1955, **28**, 694.
- (26) J. H. DE BOER. — *The structure and properties of porous materials*, Bristol, 1958, 68 (Butterworths Scientific Publications).
- (27) Y. CARTERET. — *Thèse Paris*, 1955.
- (28) W. G. SCHLAFFER, C. Z. MORGAN et J. W. WILSON. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 714.
- (29) HERMAN E. RIES. — *Advances in Catalysis IV*. Academic Press.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application de la spectrographie de masse
à l'étude d'équilibres de réactions à la surface des solides.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 janvier 1960.

Le Doyen des la Faculté de Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

JEAN SARRAILH.

